高等学校教材

有机化学

（第二版）

徐寿昌 主编

高等教育出版社

高等学校教材

有机化学

（第二版）

徐寿昌　主编

高等教育出版社

（京）112 号

内容提要

本书是在第一版的基础上，按照1985年国家教委审订的高等工业学校《有机化学课程教学基本要求（130～140学时）》进行修订的。本书仍采用脂肪族和芳香族混合编写体系。与第一版相比，本书主要变动是：把立体化学提到卤代烃之前；β-二羰基化合物独立成章；正文之后增加有机合成、周环反应、质谱和紫外光谱等选读材料；书后不附习题答案。

本书可供高等工业学校化工类各专业用作教材，也可供其他有关专业师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

有机化学/徐寿昌主编. —2版. —北京：高等教育出版社，1993.4（2000重印）高等学校教材
ISBN 7－04－004138－3

Ⅰ. 有… Ⅱ. 徐… Ⅲ. 有机化学—高等学校—教材 Ⅳ. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字（96）第 00052 号

有机化学（第二版）
徐寿昌　主编

出版发行	高等教育出版社		
社　址	北京市东城区沙滩后街55号	邮政编码	100009
电　话	010－64054588	传　真	010－64014048
网　址	http://www.hep.edu.cn		
经　销	新华书店北京发行所		
印　刷	北京人卫印刷厂		
		版　次	1983年1月第1版
开　本	787×1092　1/16		1993年4月第2版
印　张	34.75	印　次	2000年1月第10次印刷
字　数	790 000	定　价	27.20元

第一版前言

本书系根据1980年审订的高等工业学校有机化学教学大纲（130学时）编写而成。按大纲规定，讲课时数为75学时。为了使学生能在较少学时数情况下学好大纲所规定的内容，本书选材以基础知识和基本原理为主，并力求做到少而精和简明扼要。为了适应工科各专业的不同要求和便于因材施教，尚有少量超出大纲要求的内容，以小体字排印，各校教师可以根据具体情况，加以删选。另外，第十八、十九、二十这三章，都属选用部分，讲授时数都不在75学时之内，各校教师可根据各专业的具体要求，斟酌取舍。

本书承天津大学有机化学教研室初审（恽魁宏教授主审），及高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组扩大会议复审。在编写及审查过程中得到天津大学、大连工学院、浙江大学、北京化工学院、华南工学院、成都科技大学、华东石油学院、山东化工学院及山东纺织工学院等兄弟学校老师的帮助和指正，特此致谢。

参加本书编写工作的为徐寿昌（主编）、汪巩、李国镇、梁世懿、肖毓祥、甘礼雅、杨悟子、张自求、蒯乃功等同志。此外，在编写过程中，还得到华东化工学院有机化学教研组许多老师的密切协作和配合。由于编写仓促，且限于水平，错误与不妥之处，在所难免，敬希各校教师在使用过程中，予以指正。

编　者

1981年11月

第二版前言

本书第一版出版后，一些院校的教师在使用过程中提出了许多建设性的宝贵意见。鉴于有机化学学科的不断发展和教学改革的深入，不同学校不同专业对本课程的要求也不完全相同，为了适应作为一本工科通用有机化学教材的需要，有必要对本书加以修订。本书第二版的内容仍以基础知识和基本原理为主，力求做到少而精和简明扼要，在此前提下，删除了一些陈旧内容并增补了必要的新材料。

许多教师近年来的教学实践都认为，如果学生能较早地掌握有关立体化学的知识，就可以较深入地讨论后续的教学内容。为此，本书第二版将立体化学提前（由原第十四章提前为第八章）。此外，为了便于师生按教学和《基本要求》的需要取舍教材内容，在本书新增内容中，除β-二羰基化合物在正文中独立成章外，周环反应、质谱、紫外光谱和有机合成等四个部分分别作为选读材料列于正文之后，这些部分虽然简明扼要，但却比较系统地介绍了有关的基本知识。

本书习题不附答案，如教学上需要参考有关解答，请见华东化工学院出版社出版的《有机化学习题——反应纵横、习题、解答》一书。

参加本书第二版编写的同志，除参加第一版编写的同志外，还有吴关根同志。

本书第二版承朱正华教授在百忙中审阅，并提出了许多宝贵的修正意见，特此致谢。

限于编者水平，错误与不妥之处在所难免，敬希各校教师和读者予以指正。

编　者

1991年6月于华东化工学院

目　录

第一章　有机化合物的结构和性质

1.1　有机化合物和有机化学

有机化学是化学的一个分支，它是研究有机化合物的化学。有机化合物的主要特征是它们都含有碳原子，即都是碳化合物，因此有机化学就是研究碳化合物的化学。

作为一门单独学科，有机化学奠基于18世纪中叶，但直至19世纪初，许多化学家还对有机化学和有机化合物的涵义有不正确的理解，即认为有机化合物只能在有生机的生物体中制造得到。生物是具有生命力的，因此生命力的存在是制造或合成有机物质的必要条件（生命力学说）。1828年，魏勒（F. Wöhler）首先发现：可以由公认为无机物的氰酸铵（NH_4OCN）在实验室中制得原来只能从人体排泄物尿中取得的有机化合物尿素（NH_2CONH_2）。以后，许多化学家也在实验室用简单的无机物质为原料，成功地合成了许多其他有机化合物。实践是检验真理的唯一标准。在大量的科学事实面前，化学家摒弃了不科学的生命力学说的束缚，加强了有机化合物的人工合成实践，促进了这门学科的发展。19世纪下半叶，有机合成研究工作取得了迅猛的发展，在此基础上，于20世纪初开始建立了以煤焦油为原料，生产合成染料、药物和炸药为主的有机化学工业。20世纪40年代开始的基本有机合成的研究又迅速地发展了以石油为主要原料的有机化学工业，这些有机化学工业，特别是以生产合成纤维、合成橡胶、合成树脂和塑料为主的有机合成材料工业，促进了现代工业和科学技术的迅速发展。

今天，我们已清楚地知道，有机化合物的主要特征是它们都含有碳原子，即都是碳的化合物。从历史上遗留下来的“有机化学”和“有机化合物”这些名词，现在虽仍采用着，可是它的涵义已发生了变化。有机化合物就是碳化合物。有机化学就是碳化合物的化学。

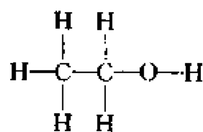
绝大多数的有机化合物也都含有氢。从结构上看，所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物，因此，有机化学也就是碳氢化合物及其衍生物的化学。这个提法，体现了所有有机化合物在结构上的相互联系，因此成为有机化学的又一定义。

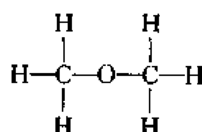
1.2　有机化合物的特点

组成有机化合物的元素并不多，绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等少数元素组成，而且一个有机化合物分子中只含其中少数元素。但是，有机化合物的数量却非常庞大，已知由合成或分离方法获得，并已确定其结构和性质的有机化合物估计在400万种以上，远远超过无机化合物的总和（所有非碳元素的化合物估计只有几十万种）。且每年又有数以千计的新的有机化合物出现。除了数量特别多之外，有机化合物在结构和性能方面又有与一般无机化合物不同的特点，所以完全有必要把有机化学作为单独一门学科来研究。

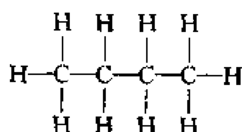
1.2.1　有机化合物结构上的主要特点——同分异构现象

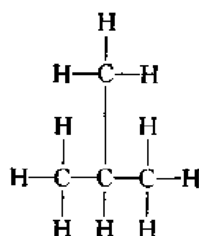
有机化合物的数量如此之多首先是因为碳原子相互结合的能力很强。碳原子可以互相结合成不同碳原子数目构成的碳链或碳环。一个有机化合物的分子中碳原子的数量少则仅一、二个，多则可达几千、几万甚至几十万个（有机高分子化合物）。此外，即使是碳原子数目相同的分子，由于碳原子间的连接方式有多种多样，因而又可以组成结构不同的许多化合物。分子式相同而结构相异因而其性质也各异的不同化合物，称为同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。同分异构现象在有机化合物中普遍存在。例如分子式 C_2H_6O 就可代表乙醇和二甲醚两种不同结构因而性质也不同的化合物，它们互为同分异构体。


乙醇


二甲醚

又如 C_4H_{10} 代表丁烷和异丁烷两种不同结构的同分异构体。


丁烷


异丁烷

显然，一个碳化合物含有的碳原子数和原子种类愈多，分子中原子间的可能排列方式也愈多，它的同分异构体也愈多。例如，分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体数可达 75 个。从这些例子可以看出同分异构现象的存在是有机化合物所以众多的主要原因，而同分异构现象在无机化学中是并不普遍多见的。上例讨论的丁烷和异丁烷的异构现象，只是分子中各原子间相互结合的顺序不同而引起的，这只是构造（constitution）不同而致的异构现象，又叫做构造异构现象（constitutional isomerism）。除此之外，有机化合物还可由于构型（configuration）和构象（conformation）不同而造成异构现象（参见 3.2.2 和 2.4）。

在有机化学中，化合物的结构（structure）是指分子中原子间的排列次序、原子相互间的立体位置、化学键的结合状态以及分子中电子的分布状态等各项内容在内的总称。这些都将在以后陆续讨论。

1.2.2　有机化合物性质上的特点

与无机化合物，特别是与无机盐类相比较，有机化合物一般有如下的特点：

（1）大多数有机化合物都可以燃烧，有些有机化合物如汽油等很容易燃烧。

（2）一般有机化合物的热稳定性较差，易受热分解，许多有机化合物在 200～300℃时即逐渐分解。

（3）许多有机化合物在常温下是气体、液体。常温下为固体的有机化合物，它们的熔点一

般也很低，超过300℃的有机化合物很少，这是因为有机化合物晶体一般是由较弱的分子间引力维持所致。

(4) 一般有机化合物的极性较弱或是完全没有极性，而水是极性强、介电常数很大的液体，因此一般有机化合物难溶或不溶于水。但一些极性较强的有机化合物，如低级醇、羧酸、磺酸等也易溶于水。不溶于水的有机化合物往往可溶于某些有机溶剂，如苯、乙醚、丙酮、石油醚等。

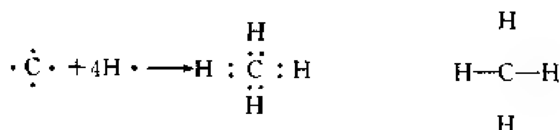
(5) 有机化合物的化学反应，多数不是离子反应，而是分子间的反应。除了某些反应（多数为放热的自由基型反应）的反应速度极快外，大多数有机反应需要一定时间才能完成反应。为了加速反应，往往需要以加热、加催化剂或光照等手段来增加分子动能、降低活化能或改变反应历程来缩短反应时间。

(6) 有机反应往往不是单一的反应，反应物之间同时并进若干不同的反应，可以得到几种产物。一般把在某一特定反应条件下主要进行的一个反应叫做主反应，其他的反应叫做副反应。选择最有利的反应条件以减少副反应来提高主要产品的数量（得率）也是有机化学家的一项重要任务。

1.3 有机化合物中的共价键

有机化合物的性质取决于有机化合物的结构。要说明碳化合物的结构，必须首先讨论碳化合物中普遍存在的共价键。

碳原子处在周期表中第ⅣA族的首位，它的原子核对外层四个价电子有一定的控制能力。当碳原子和其他元素形成化合物时，它不易获得或失去价电子[①]，而总是和其他元素各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对，即形成把两个原子结合在一起的化学键，叫做共价键。例如，碳原子可以和四个氢原子形成四个共价键而生成甲烷。



由一对共用电子的点来表示一个共价键的结构式，叫做路易斯结构式。如果这一对电子的点改用一根短划来代表一个共价键，这样的结构式就叫做凯库勒结构式。共价键的数量代表了这个原子在这个分子中的化合价。

按照量子化学中价键理论的观点，共价键是两个原子的未成对而又自旋相反的电子偶合配对的结果。共价键的形成使体系的能量降低，形成稳定的结合。一个未成对电子既经配对成键，就不能再与其他未成对电子偶合，所以共价键有饱和性。原子的未成对电子数，一般就是它的化合价数或价键数。两个电子的配合成对也就是两个电子的原子轨道的重叠（或称交盖）。因此也可以简单地理解为重叠部分越大，形成的共价键就越牢固。

---

① 碳原子失去一价电子所需的离解能为61.90kJ，获得一价电子所释出的电子亲和能为−6.66kJ。与同一周期各元素原子相比较，这些数据都处于中间位置。

按照分子轨道理论，当原子组成分子时，形成共价键的电子即运动于整个分子区域。分子中价电子的运动状态，即分子轨道，可以用波函数 ψ 来描述。分子轨道由原子轨道通过线性组合形成。形成的分子轨道数与参与组成的原子轨道数相等。例如，两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道，其中一个分子轨道是由符号相同（也即波相相同）的两个原子轨道的波函数相加而形成；另一个分子轨道则是由符号不同（也即波相不同）的两个原子轨道的波函数相减而形成。

$$\psi_1=\phi_1+\phi_2$$

$$\psi_2=\phi_1-\phi_2$$

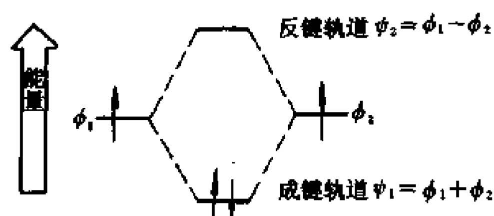


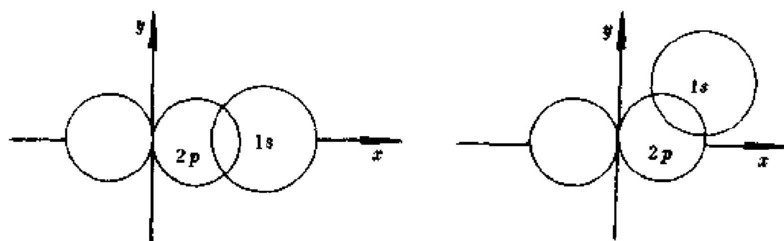
图 1-1　两个氢原子轨道组成两个氢分子轨道

前式表示在分子轨道 ψ_1 中两个原子核之间的波函数增大，电子云密度也增大，这种分子轨道的能量较原来两个原子轨道的能量低，所以叫做成键轨道。后式表示在分子轨道 ψ_2 中两个原子核之间波函数减少，电子云密度也减少，这种分子轨道的能量比原来两个原子轨道的能量反而增加，所以叫做反键轨道。

每一个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子。电子总是首先进入能量低的分子轨道，当此轨道已占满后，电子再进入能量较高的轨道。当两个氢原子形成氢分子时，两个电子均进入成键轨道，体系能量降低，即形成了共价键。

在两个氢原子组成氢分子的反应中，有 435kJ/mol 能量释出，此能量即为 H—H 键的键能。

某些电子的原子轨道，例如 p 原子轨道，具有方向性。因为原子轨道只有在一定方向，即在电子云密度最大的方向才能得到最大的重叠而成键，所以共价键也有方向性。例如，$1s$ 原子轨道和 $2p_x$ 原子轨道的结合，只有在 x 轴方向处，即 $2p_x$ 原子轨道中电子云密度最大的方向处，与 s 原子轨道重叠最大，这样才可形成成键的分子轨道，也就是可以结合成稳定的共价键。



（a）x 轴方向结合成键　　（b）非 x 轴方向重叠较小不能形成键

图 1-2　共价键的方向性

可以用最简单的碳氢化合物甲烷（CH_4）为例来说明碳原子形成的碳氢共价键的结构。碳原子在基态的电子构型为 $1s^22s^22p_x^12p_y^1$。其外层有四个电子，其中两个电子位在 $2s$ 轨道，且已成对，另两个电子则分别处于不同的 p 轨道中（$2p_x$ 和 $2p_y$），如图 1-3 所示。

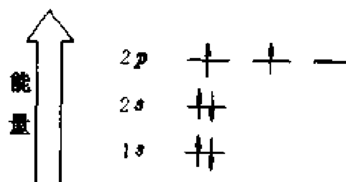


图 1-3　碳原子基态的电子构型

既然碳原子有两个未成对的外层电子，为什么不是与两个氢

原子结合成 CH_2，而却与四个氢原子结合成 CH_4 呢？这是因为碳原子在与氢原子成键前，它的已成对的 $2s$ 电子中，有一个 s 电子容易被激发至能量较高的 $2p_z$ 空轨道中(只需要 402kJ/mol 的能量)。这个激发态的电子构型可以表示为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$。按照鲍林（L. Pauling）提出的杂化理论，原子轨道在成键时可进行杂化而组成能量相近的“杂化轨道”。这种杂化轨道的成键能力更强，即使部分能量需补偿激发的需要，仍然可以使体系释出能量而趋于稳定。因此这里的一个 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道($2p_x$、$2p_y$、$2p_z$)通过杂化而形成四个杂化轨道(见图 1-4)。

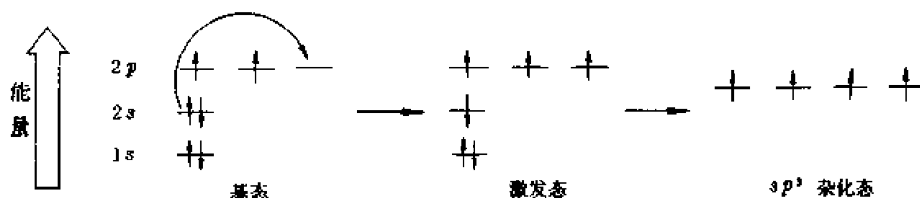
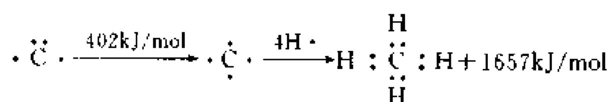


图 1-4　碳原子 $2s$ 电子的激发和 sp^3 杂化

这里形成的新的杂化轨道叫做 sp^3 杂化轨道，它们可以分别和氢原子的 s 原子轨道形成共价键，即四个 sp^3—s 型的 C—H 键。在形成一个 C—H 键时，释放出 414kJ/mol 能量。在激发、杂化和成键的全部过程中，除去补偿激发所需的 402 kJ/mol 能量，形成 CH_4 时仍可有约 1255 kJ/mol 的能量释出。这个体系显然要比只形成两个共价键的 CH_2 稳定得多。



这四个 sp^3 杂化轨道的能量是相等的，每一轨道相等于$\frac{1}{4}s$ 成分和$\frac{3}{4}p$ 成分。从 sp^3 原子轨道的图形中可以看出大部分电子云偏向在一个方向，如图 1-5 所示。

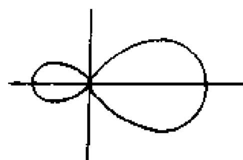


图 1-5　sp^3 杂化轨道的图形

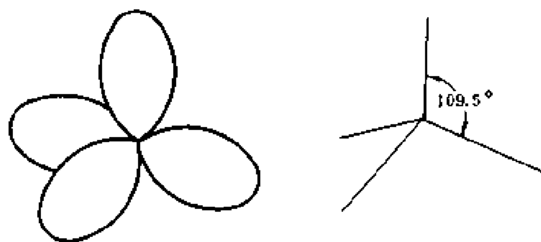


图 1-6　碳原子的四个 sp^3 杂化轨道

碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排列方式是：以碳原子核为中心，四个杂化轨道则对称地分布在其周围，即它们的对称轴分别指向正四面体的四个顶点。因此，这四个杂化轨道都有一定的方向性。杂化轨道之间都保持 109.5°的角度，所以 sp^3 杂化碳原子具有正四面体模型。图 1-6 示出甲烷碳原子的四个 sp^3 杂化轨道在空间的排布。

1.4 有机化合物中共价键的性质

（1）键长　共价键的形成，使两个原子有了稳定的结合。形成共价键的两个原子的原子核之间，保持一定的距离，这个距离称为键长（键距）。不同的共价键具有不同的键长。表 1-1 示出一些共价键键长的数据，但应注意，即使是同一类型的共价键，在不同化合物的分子中它的键长也可能稍有不同。因为由共价键所连接的两个原子在分子中不是孤立的，它们受到整个分子的相互影响。

表 1-1　常见共价键的平均键长

键　型	键长/nm	键　型	键长/nm
C—C	0.154	C—F	0.142
C—H	0.110	C—Cl	0.178
C—N	0.147	C—Br	0.191
C—O	0.143	C—I	0.213
N—H	0.103	O—H	0.097

（2）键角　共价键有方向性，因此任何一个两价以上的原子，与其他原子所形成的两个共价键之间都有一个夹角，这个夹角就叫做键角。例如，甲烷分子中四个 C—H 共价键之间的键角都是 109.5°。

（3）键能　共价键形成时，有能量释出而使体系的能量降低。反之，共价键断裂时则必须从外界吸收能量。气态时原子 A 和原子 B 结合成 A—B 分子（气态）所放出的能量，也就是 A—B 分子（气态）离解为 A 和 B 两个原子（气态）时所需要吸收的能量，这个能量叫做键能。一个共价键离解所需的能量也叫做离解能。但应注意，对多原子分子来说，即使是一个分子中同一类型的共价键，这些键的离解能也是不同的。例如甲烷分子中，离解第一个 C—H 键的离解能（CH_3—H）为 435.1kJ/mol，而第二、三、四个 C—H 键的离解能依次为 443.5、443.5 和 338.9 kJ/mol。



$$CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + H\cdot \qquad \Delta H = 435.1\text{kJ/mol}$$



$$CH_3\cdot \longrightarrow \cdot \dot{C}H_2 + H\cdot \qquad \Delta H = 443.5\text{kJ/mol}$$



$$\cdot\dot{C}H_2 \longrightarrow \cdot \dot{C}H + H\cdot \qquad \Delta H = 443.5\text{kJ/mol}$$



$$\cdot\dot{C}H \longrightarrow \cdot \dot{C}\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = 338.9\text{kJ/mol}$$

因此，离解能指的是离解特定共价键的键能，而键能则泛指多原子分子中几个同类型键的离解能的平均值。例如，一般把 C—H 的键能定为(435.1＋443.5＋443.5＋338.9)/4＝415.2kJ/mol。价键的结合强度一般可以由键能数据表示，表 1-2 列出一些常见共价键键能的数据。

（4）键的极性和元素的电负性——分子的偶极矩　对于两个相同原子形成的共价键来说（例如 H—H、Cl—Cl），可以认为成键电子云是对称分布于两个原子之间的，这样的共价键没有极性。但当两个不同的原子结合成共价键时，由于这两个原子对于价电子的引力不完全一样，这就使分子的一端带电荷多些，而另一端带电荷少些。我们就认为一个原子带一部分负电，而另一

表 1-2 常见共价键的平均键能

键 型	键能/kJ·mol⁻¹	键 型	键能/kJ·mol⁻¹
C—C	347.3	C—F	485.3
C—H	414.2	C—Cl	338.9
C—N	305.4	C—Br	284.5
C—O	359.8	C—I	217.6
H—O	464.4	H—N	389.1

个原子则带一部分正电。这种由于电子云的不完全对称而呈现极性的共价键叫做极性共价键。可以用箭头来表示这种极性键，也可以用 δ^+ 或 δ^- 来表示构成极性共价键的原子的带电情况。例如：



一个元素吸引电子的能力，叫做这个元素的电负性。表 1-3 列出一些元素的电负性，电负性数值大的原子具有强的吸引电子的能力。极性共价键就是构成共价键的两个原子具有不同电负性的结果（一般相差在 0.6～1.7 之间）。电负性相差越大，共价键的极性也越大。

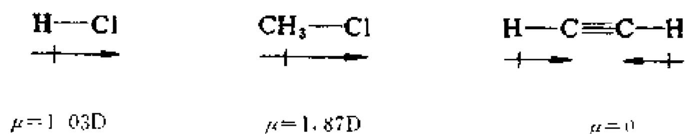
表 1-3 某些元素的电负性

H	C	N	O	F
2.2	2.5	3.0	3.5	4.0
	Si	P	S	Cl
	1.9	2.2	2.5	3.0
				Br
				2.9
				I
				2.6

如前所述，极性共价键的电荷分布是不均匀的，正电中心与负电中心不相重合，这就构成了一个偶极。正电中心或负电中心的电荷 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积叫做偶极矩 μ。

$$\mu = q \times d$$

偶极矩 μ［单位为 D[①]，德拜（Debye）］值的大小表示一个键或一个分子的极性。偶极矩有方向性，一般用符号 ┼→ 来表示。箭头表示从正电荷到负电荷的方向。在两原子组成的分子中，键的极性就是分子的极性，键的偶极矩就是分子的偶极矩。在多原子组成的分子中，分子的偶极矩是分子中各个键的偶极矩的向量和。例如：



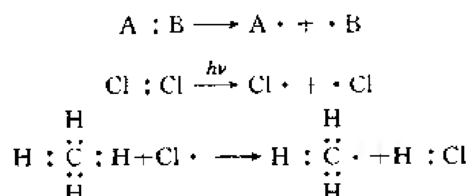
$\mu=1.03D$　　$\mu=1.87D$　　$\mu=0$

1.5 共价键的断裂　均裂与异裂

有机化合物发生化学反应时，总是伴随着一部分共价键的断裂和新的共价键的生成。共价

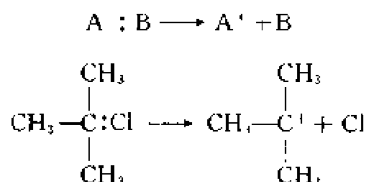
① 偶极矩的 SI 单位为 C·m，$1D=10^{-18}$ esu·cm（静电单位·厘米）$=3.33564\times10^{-30}$C·m（库·米）。

键的断裂可以有两种方式。一种是均匀的裂解，也就是两个原子之间的共用电子对均匀分裂，两个原子各保留一个电子。共价键的这种断裂方式称为键的均裂。键均裂的结果产生了具有不成对电子的原子或原子团，即自由基(游离基)。例如下式中的氯自由基 Cl· 和甲基自由基 CH_3·。



自由基性质非常活泼，可以继续引起一系列的反应（链反应，参见 2.7）。有自由基参与的反应叫做自由基反应。

共价键断裂的另一种方式是不均匀裂解，也就是在键断裂时，两原子间的共用电子对完全转移到其中的一个原子上。共价键的这种断裂方式叫做键的异裂。键异裂的结果就产生了带正电或带负电的离子。例如：



由共价键异裂产生离子而进行的反应，叫做离子型反应。

也有些有机反应，在反应过程中没有明显分步的共价键均裂或异裂，即没有自由基或带电离子的生成，而只是通过一个环状的过渡态，然后一部分化学键断裂和新化学键生成在同时完成而得到反应产物。这种同步完成的反应叫做协同反应（参见选读材料Ⅱ）。在有机反应中，属于协同反应的为数不多，本书涉及的主要是离子型反应和自由基型反应。

1.6　有机化学中的酸碱概念

1.6.1　布伦斯特酸碱定义和路易斯酸碱定义

在有机化学中，酸碱一般是指布伦斯特 (J. N. Brфnsted) 所定义的酸碱，即凡是能给出质子的叫做酸，凡是能与质子结合的叫做碱。例如：

酸		碱		酸		碱	
HCl	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	Cl^-	(1)
H_2SO_4	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HSO_4^-	(2)
HSO_4^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	SO_4^{2-}	(3)
CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-	(4)
HCl	+	NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	Cl^-	(5)
H_3O^+	+	OH^-	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	H_2O	(6)

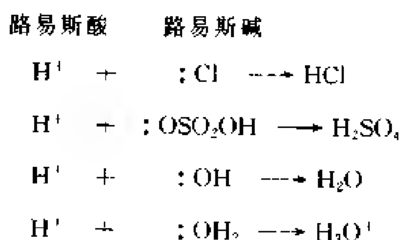
从上面的几个反应式中可以看出，一个酸给出质子后即变为一个碱（例如 HCl 为酸，Cl^- 为碱），这个碱又叫做原来酸的共轭碱，即 Cl^- 为酸 HCl 的共轭碱。反之，一个碱（如 Cl^-）与质

子结合后，即变为一个酸（HCl），这个酸 HCl 就叫做原来碱 Cl^- 的共轭酸。

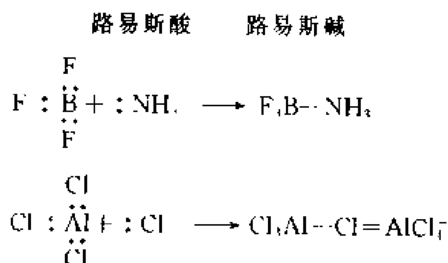
给出质子能力强的酸就是强酸。接受质子能力强的碱就是强碱。以 HCl 而言，它在水中可以完全给出质子（给予 H_2O），所以 HCl 作为一个酸，它是个强酸；H_2O 作为一个碱，在此它是个强碱，它的碱性比 Cl^- 强得多，所以 Cl^- 是个弱碱。反之，就（1）式的逆反应来说，H_3O^+ 作为一个酸，它给出质子的能力不强，在此它是个弱酸。由此可以看出，强酸的共轭碱必是弱碱（如 HCl 与 Cl^-），而强碱的共轭酸必是弱酸（如 H_2O 与 H_3O^+）。在（4）式中，CH_3COOH 是个弱酸，因为它给出质子的能力不强，反应只有一部分向右进行，因此弱酸 CH_3COOH 的共轭碱 CH_3COO^- 是个强碱。在这个反应中，可以说实际是 CH_3COO^- 和 H_2O 争夺质子。

酸碱的概念是相对的，某一分子或离子在一个反应中是酸而在另一个反应中却可能是碱。例如，HSO_4^- 在（2）式中是碱而在（3）式中却是酸。从（6）式中，按水在反应中所起的作用来看，一个水分子是酸，而另一个水分子却是碱。

有机化学中也常用路易斯所提出的概念来理解酸和碱，即凡是能接受外来电子对的都叫做酸，凡是能给予电子对的都叫做碱。按此定义，路易斯碱就是布伦斯特定义的碱。例如（5）式中的 NH_3，它可以接受质子，所以是布伦斯特定义的碱；但它在和 H^+ 结合时，是它的氮原子给予一对电子而和 H^+ 成键，所以它又是路易斯碱。路易斯酸则和布伦斯特酸略有不同。例如质子 H^+，按布伦斯特定义它不是酸，按路易斯定义它能接受外来电子对所以是酸。又例如，按布伦斯特定义，HCl、H_2SO_4 等都是酸，但按路易斯定义，它们本身不能称为酸，它们所给出的质子才是酸。



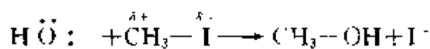
反之，有些化合物按布伦斯特定义不是酸，但按路易斯定义却是酸。例如，在有机化学中常见的试剂氟化硼和三氯化铝：



在一般的有机化学资料中，一般泛称的酸碱，都是指按布伦斯特定义的酸碱。当需要涉及路易斯酸碱概念时，则都专门指出它们是路易斯酸碱，在本书中也是如此。

路易斯酸能接受外来电子对，因此它具有亲电性。当反应时，它们都有亲近另一分子的负电荷中心的倾向，所以从有机反应的角度出发，它们又叫做亲电试剂（参见 3.6.2）。路易斯碱

能给予电子对，因此它具有亲核性。即它们在反应时都有亲近另一分子的正电荷中心的倾向（有机化学中常习惯地把原子核的“核”作为正电荷的同义语），所以从有机反应角度出发，它们又叫做亲核试剂。例如：

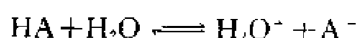


上式中的 $H\ddot{\underset{..}{O}}:$ 是路易斯碱，但从有机反应的概念出发，它也是个亲核试剂①。

有机化学中，常常把一个有机反应发生的原因，归因于两个分子或离子的不同电性部分（亲电部分和亲核部分）相互作用的结果。所以，路易斯酸碱以及亲电、亲核的概念，都是学习有机化学时必须掌握的基本概念。

1.6.2 酸碱的强弱与酸碱反应

如前所述，在有机化学中讨论酸的强弱时，一般也是指布伦斯特定义的酸所给出质子能力的强弱。HCl 被称为强酸，因为它能和水几乎完全反应，而 CH_3COOH 是弱酸，因为它与水仅反应一小部分，即只有一小部分水分子可接受质子而成为 H_3O^+。因为酸碱反应是可逆反应，所以可以用平衡常数 K_{eq} 来描述反应的进行。



$$K_{eq}=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

由于在稀水溶液中，水的浓度接近常数，因此也可以用酸性常数 K_a 来描述酸碱反应进行中酸的强度。

$$K_a=K_{eq}[H_2O]=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

在酸碱反应中，强酸总是使平衡趋势向右，因此强酸的 K_a 值大，反之，弱酸的 K_a 值就小。一般常以 K_a 值的负指数 pK_a 来表示酸的强弱，即

$$pK_a=-\lg K_a$$

强酸具有低 pK_a 值，而弱酸则具有高 pK_a 值。由 pK_a 值就可以判别一个酸的强弱，或它们的相

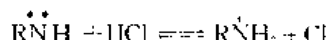
表 1-4 一些常见酸的 pK_a 值和这些酸的共轭碱

	酸	名称	pK_a	共轭碱	名称	
弱酸	CH_3CH_2OH	乙醇	16.00	$CH_3CH_2O^-$	乙氧离子	强碱
	HOH	水	15.74	HO^-	氢氧离子	
	HCN	氢氰酸	9.2	CN^-	氰离子	
	CH_3COOH	乙酸	4.72	CH_3COO^-	乙酸根离子	
↓	HF	氢氟酸	3.2	F^-	氟离子	
	HNO_3	硝酸	−1.3	NO_3^-	硝酸根离子	↓
强酸	HCl	盐酸	−7.0	Cl^-	氯离子	弱碱

① 在有机化学中，亲核试剂是指在反应中能攻击带正电的原子（多数情况下是碳原子）并最终给予被攻击原子以电子对的试剂，路易斯碱是仅指酸碱反应中能给予电子对的试剂。路易斯碱都能把电子对给予 H^+，所以一个路易斯碱和 H^+ 亲和力的大小可以用来衡量一个路易斯碱的碱性强弱［参见 9.1.4（4）］。

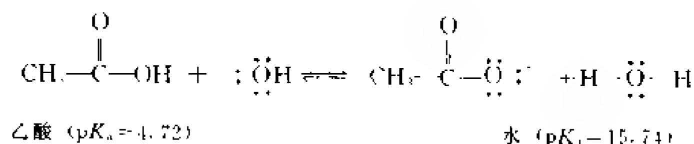
对强度。表 1-4 为一些常见酸和它们共轭碱的相对强度。

与 pK_a 相应的有表示碱强度的 pK_b 值（参见 15.8.1），但有机碱（例如胺类）也常常用它共轭酸的 pK_a 值来表示碱性的强弱。例如一个有机胺可以和酸结合成铵盐，或者说是一种碱和一种酸生成了另一种碱和酸。



这里 $R\overset{+}{N}H_3$ 是胺 RNH_2 的共轭酸。$R\overset{+}{N}H_3$ 的 pK_a 就说明了它的共轭碱 RNH_2 与 H^+ 结合能力的大小。如果 $R\overset{+}{N}H_3$ 的 pK_a 值大，说明它与 H^+ 结合得比较牢固，它是个弱酸，因此它的共轭碱 RNH_2 就应是个强碱。反之，如果 $R\overset{+}{N}H_3$ 的 pK_a 值小，显示它与 H^+ 结合得不牢固，则它的共轭碱就是个弱碱。

由各化合物的 pK_a 值可以预见一个酸碱反应能否进行或怎样进行。例如在下列反应中：



这里 $:\ddot{O}H^-$ 是具有高 pK_a 值弱酸（水）的共轭碱，所以它的碱性强。$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$ 是具有低 pK_a 值酸（乙酸）的共轭碱。乙酸的酸性比水要强得多，所以它的共轭碱的碱性也弱。因此，在反应中乙酸只可能将质子更多地给予 $:\ddot{O}H^-$，即给予具有更高 pK_a 值酸（水）的共轭碱，使反应向右进行。质子的转移总是由弱碱转移到强碱，这是有机反应过程中常见的一种规律。

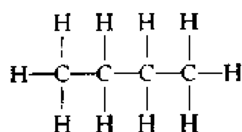
1.7 有机化合物的分类

为了研究方便起见，对数目庞大的有机化合物需要一个完善的分类方法。我们知道，有机化合物的结构和性质是密切相关的，性质是结构的反映，结构的某些微小变化总是伴随着性质的变异。有机化合物的分子结构，不仅是指分子中的原子组成、原子间的连接顺序和它们的空间位置，还应包括化学键的结合情况和分子中电子的分布状态等。一般的结构式虽不能表达分子结构的全部内容，但在一定程度上总是反映了分子结构的基本特点。因此有机化合物可以按碳链结合方式不同的基础上加以分类。一个建立在结构基础上的完整的分类系统，有助于阐明有机化合物的结构、性质以及它们之间的相互联系，也有助于有机化学本门学科的学习、研究和发展。

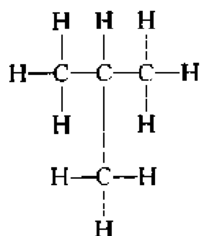
1.7.1 按碳链分类

按碳链结合方式的不同，有机化合物可以分为三大族。

（1）开链族化合物（脂肪族化合物） 分子中碳原子间相互结合而成碳链，不成环状，例如：



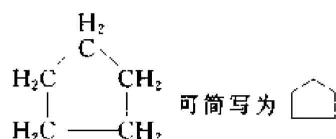
正丁烷



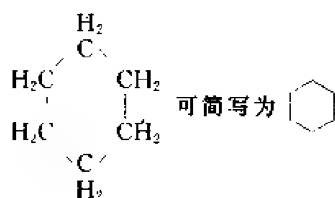
异丁烷

（2）碳环族化合物　分子中具有由碳原子连接而成的环状结构。碳环族化合物又可分为两类：

（A）脂环族化合物　这类化合物可以看作是由开链族化合物连接闭合成环而得。它们的性质和脂肪族化合物相似，所以又叫脂环族化合物。例如：

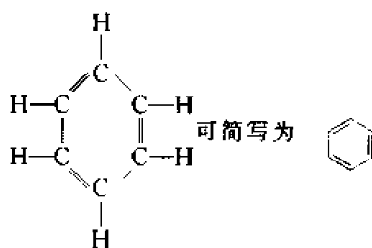


环戊烷

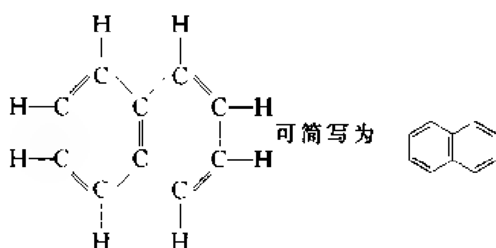


环己烷

（B）芳香族化合物　这类化合物具有由碳原子连接而成的特殊环状结构，使它们具有一些特定的性质。例如：

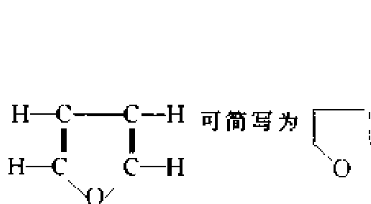


苯

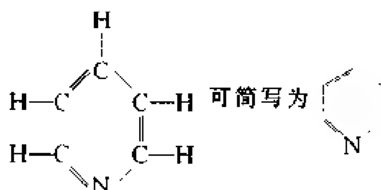


萘

（3）杂环族化合物　这类化合物也具有环状结构，但是这种环是由碳原子和其他原子如氧、硫、氮等共同组成的。例如：



呋喃



吡啶

1.7.2　按官能团分类

在上述每一类化合物中，又可按分子中含有相同的、容易发生某些特征反应的原子（如卤素原子）、原子团［如—OH（羟基）、—COOH（羧基）］或某些特征化学键结构

[如 $\rangle C{=}C\langle$（双键）、$-C{\equiv}C-$（叁键）]等来进一步分类。由于这些容易发生的反应体现了分子中这一部分原子、原子团或特征结构的存在，也决定着化合物的一些主要性质，因此又把它们叫做官能团。显然，含有相同官能团的有机化合物都具有类似的性质，所以按官能团分类就为研究数目庞大的有机化合物提供了更方便更系统的研究方法。本书以后各章将主要按官能团的分类方式，分别对各类化合物加以讨论。表 1-5 示出一些重要官能团的结构和名称。

表 1-5　一些重要官能团的结构和名称

官能团	名称	官能团	名称
$\rangle C{=}C\langle$	双键	$-X(-F, -Cl, -Br, -I)$	卤原子(卤基)
$-C{\equiv}C-$	叁键	$-SH$	巯基
$-OH$	羟基	$-NH_2$	伯胺基
$\rangle C{=}O$	羰基	$(R)-NH-(R)$	仲胺基 } 氨基
$H-C{=}O$	醛基	R_3N	叔胺基
$(R)_2C{=}O$	酮基	$-CN$	氰基
$-C(=O)-OH$	羧基	$-NO_2$	硝基
$(R)-O-(R)$	醚基	$-SO_3H$	磺酸基

1.8 有机化学的发展及学习有机化学的重要性

有机化合物遍布自然界，人们的衣食住行都和有机物质有关。人体中存在的蛋白质、核酸等都是极其复杂的有机化合物。有机化学的发展史也是人们认识自然、征服自然的历史。从只能由生物体分离出简单的有机化合物开始，随着对有机化合物分子结构逐步深入的了解和有机合成的进一步发展，到今天，人们已经能够从简单的有机工业原料来合成许多结构极为复杂的有机化合物，合成比某些天然有机物性能更为优异的有机化合物和合成材料。在有机化学指导下发展起来的有机化学工业，它的原料早已不受农副产品、煤和煤焦油的局限。近年来石油化工的发展已使石油成为今日有机化学工业的主要原料

目前，越来越多的生活上和工业上需要的合成材料来自有机化学工业。有机化学和有机化学工业在发展国民经济和现代科学技术的过程中具有极为重要的地位。此外，在对自然界的进一步认识方面，有机化学也起着极为重要的作用。近年来，有机化学在物理、数学、生物等学科及化学的其他分支学科如物理化学、生物化学等的配合下，对复杂的有机分子，特别是和生命现象密切有关的蛋白质、核酸等天然有机化合物的结构、性能和合成方法的认识有了很大的进展。我国的科研工作者在这方面也有不少成就。这些研究工作不仅使得有机化学这门学科本身得到进一步的发展，同时对于人们认识复杂的生命现象、控制遗传、征服顽症和造福人类都

起着重要的作用。

有机化学是高等学校化工类各专业的一门基础课。在有限的学习时间内，学生应主要掌握本门学科的基本规律，即熟悉有机化合物基本类型的结构、性能、合成方法以及它们之间相互联系的规律和理论。掌握这些基本规律和理论，不仅是为了能更好学习后继专业课程，更重要的是，在掌握比较全面的基本原理的基础上，根据今后工作的需要，能进一步继续学习和钻研与专业发展密切相关的有机化学知识。和其他学科一样，有机化学也是在迅速发展的，学生不应满足于今天的学习水平。要适应科学发展的需要，还必须具有能在今后工作中独立钻研和不断提高的能力。不仅有机化学如此，对所有基础理论的学习来说，也都应有这样的要求。

第二章 烷　　烃

分子中只含有碳和氢两种元素的有机化合物叫做碳氢化合物，简称烃。根据烃分子中碳原子间连接方式，烃可分为两大类：开链烃和闭链烃。开链烃分子中碳原子连接成链状，简称链烃，又叫做脂肪烃。脂肪烃又可分为烷烃、烯烃、二烯烃、炔烃等。闭链烃分子中碳原子连接成闭合的碳环，又称为环烃。环烃又可分为脂环烃和芳香烃两大类。

烃是最简单的有机化合物，可以看作是其他有机化合物的母体，其他有机化合物可以看作是烃的衍生物。所以有机化合物的讨论一般从烃类开始。

2.1　烷烃的通式、同系列和构造异构

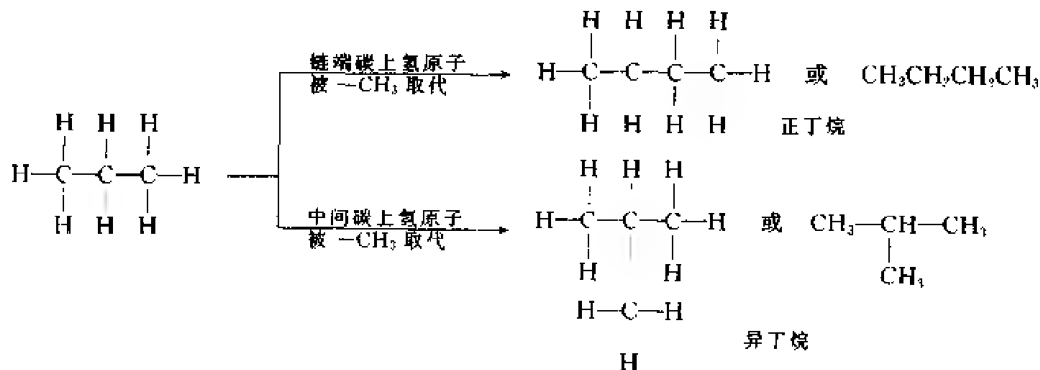
在烷烃系列化合物中，甲烷碳原子的四个价键都和氢原子相结合；而其他烷烃分子中，碳原子的四个价键，除以单键与其他碳原子互相结合成碳链外，其余的价键也都和氢原子相结合，即完全为氢原子所饱和。因此烷烃又称为饱和烃。由于石蜡是烷烃的混合物，所以烷烃也称为石蜡烃。

含有一个碳原子的烷烃称为甲烷，按碳原子数的递增，其他烷烃依次分别称为乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等等。它们的分子式和构造式如下：

名称	分子式	构造式	构造式的简写式
甲烷	CH_4	$\begin{array}{ccc} & H & \\ & \vert & \\ H- & C & -H \\ & \vert & \\ & H & \end{array}$	CH_4
乙烷	C_2H_6	$\begin{array}{cccc} & H & H & \\ & \vert & \vert & \\ H- & C- & C- & H \\ & \vert & \vert & \\ & H & H & \end{array}$	CH_3CH_3
丙烷	C_3H_8	$\begin{array}{ccccc} & H & H & H & \\ & \vert & \vert & \vert & \\ H- & C- & C- & C- & H \\ & \vert & \vert & \vert & \\ & H & H & H & \end{array}$	$CH_3CH_2CH_3$
丁烷	C_4H_{10}	$\begin{array}{cccccc} & H & H & H & H & \\ & \vert & \vert & \vert & \vert & \\ H- & C- & C- & C- & C- & H \\ & \vert & \vert & \vert & \vert & \\ & H & H & H & H & \end{array}$	$CH_3(CH_2)_2CH_3$
戊烷	C_5H_{12}	$\begin{array}{ccccccc} & H & H & H & H & H & \\ & \vert & \vert & \vert & \vert & \vert & \\ H- & C- & C- & C- & C- & C- & H \\ & \vert & \vert & \vert & \vert & \vert & \\ & H & H & H & H & H & \end{array}$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$

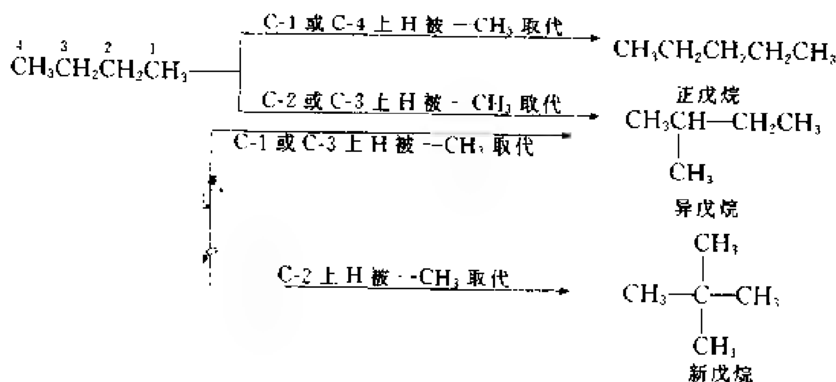
分子中不含有支链的烷烃称为直链烷烃或称正构烷烃。从它们的构造式可以看出，直链烷烃分子中，一个或几个—CH_2—基团（称为亚甲基）连成碳链，碳链的两端再连有两个氢原子，因此直链烷烃的通式为 $H\text{—}(CH_2)_n\text{—}H$ 或 C_nH_{2n+2}。

乙烷可以看作是甲烷的一个氢原子被—CH_3 基（称为甲基）取代而形成的，丙烷又可以看作是乙烷的一个氢原子被—CH_3基取代而形成。同理，丙烷的一个氢原子被—CH_3 基取代可形成丁烷。但丙烷链端碳上的氢原子被—CH_3基取代所形成的丁烷和链中间碳上的氢原子被—CH_3基取代所形成的丁烷是不同的，前者叫做正丁烷，后者叫做异丁烷。



正丁烷和异丁烷有相同的分子式 C_4H_{10}，但它们的构造不同，即分子中各原子相连的方式和次序不同。正丁烷没有支链，而异丁烷则带有支链。正丁烷的沸点为−0.5℃，熔点为−138.3℃。异丁烷的沸点为−11.7℃，熔点为−159.4℃。它们是两种不同的化合物。凡是分子式相同而结构相异的化合物叫做同分异构体。同分异构体中，如果它们结构的不同是由分子中各原子的不同连结次序，或称为不同构造而引起的，它们又叫做构造异构体（也常笼统称为结构异构体[①]）。例如正丁烷和异丁烷互为构造异构体。

如果正丁烷分子中一个氢原子被—CH_3 基取代，则能形成两种构造异构体，即正戊烷和异戊烷。异丁烷分子中一个氢原子被—CH_3 基取代，也可形成两种异构体，即异戊烷和新戊烷，因此五个碳的烷烃一共有三种构造异构体。



烷烃分子中，随着碳原子数的增加，构造异构体的数目也愈多。例如，C_7H_{16}有 9 个构造异

① 广义的结构异构体包括构造异构体和立体异构体（构型或构象不同）。

构体，C_8H_{18}有 18 个构造异构体。

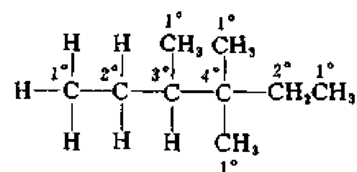
构造异构体的物理性质都不同。一般来讲，直链烷烃的沸点要比带有支链的构造异构体的沸点高。例如，从表 2-1 可知正戊烷的沸点是 36.1℃，而异戊烷的沸点是 29.9℃，分支更多的新戊烷沸点只有 9.4℃。

表 2-1　部分烷烃异构体的物理常数

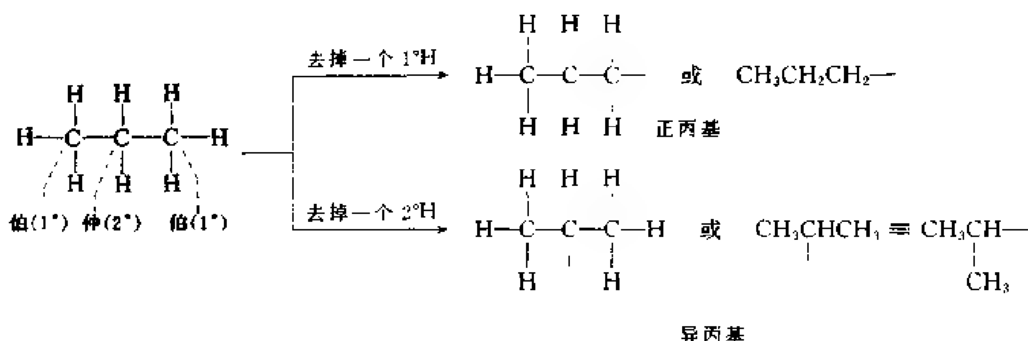
烷　烃	分子式	构　造　式	沸点/℃	熔点/℃
丁烷异构体	C_4H_{10}			
正丁烷		$CH_3CH_2CH_2CH_3$	−0.5	−138.3
异丁烷		$CH_3CH(CH_3)CH_3$	−11.7	−159.4
戊烷异构体	C_5H_{12}			
正戊烷		$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	36.1	−129.8
异戊烷		$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	29.9	−159.9
新戊烷		$CH_3C(CH_3)_3$	9.4	−16.8
己烷异构体	C_6H_{14}			
正己烷		$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	68.7	95.3
2-甲基戊烷		$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	60.3	−153.6
3-甲基戊烷		$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	63.3	−118
2,2-二甲基丁烷		$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$	49.7	−100.0
2,3-二甲基丁烷		$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	58.0	−128.4

烷烃的分子式都符合通式 C_nH_{2n+2}。从甲烷开始，每增加一个碳原子就增加两个氢原子，因此两个烷烃分子式之间总是相差一个或几个 CH_2。在组成上相差一个或多个 CH_2，且结构和性质相似的一系列化合物称为同系列。同系列中的各化合物互称为同系物。如表 2-1 中所列的化合物，都是烷烃同系列中的同系物。同系列中，相邻的两个分子式的差值 CH_2 称为系差。

烷烃分子中的碳原子，按照它们所连碳原子数目的不同，可分为四类：只连有一个碳原子的称为伯碳原子（或称第一碳原子），通常也用“1°”来表示；连有两个碳原子的称为仲碳原子（或称第二碳原子），常用“2°”表示；连有三个碳原子的称为叔碳原子（或称第三碳原子），常用“3°”表示；连有四个碳原子的称为季碳原子（或称第四碳原子），常用“4°”表示。与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子，分别称为伯、仲、叔氢原子。例如：

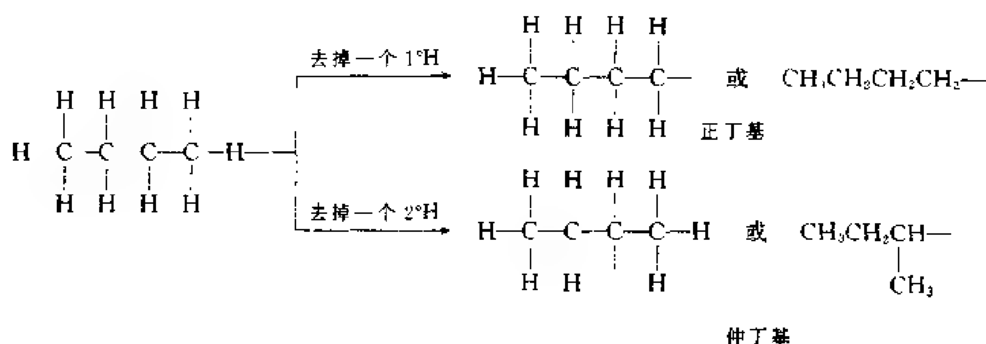


为了便于命名或说明有机化合物的结构，在有机化学中，常需要给予一些基团以一定的名称。例如，比甲烷少一个氢原子的原子团 $-CH_3$ 叫做甲基；乙烷去掉一个氢原子后的原子团 $-CH_2CH_3$叫做乙基；丙烷分子中的氢原子所处的位置不是完全等同的，因此丙烷去掉一个氢原子后，可得到两种构造异构的丙基。

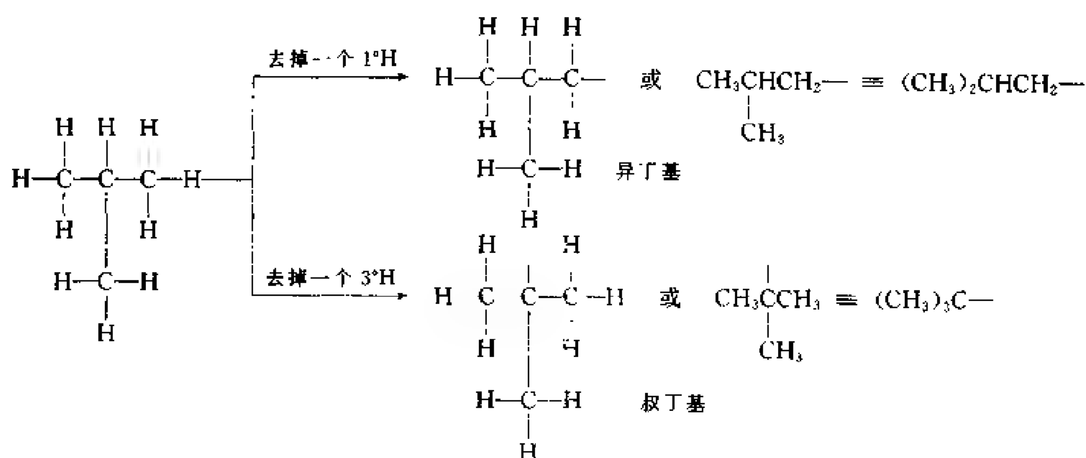


异丙基

同理，由正丁烷可得到两种构造异构的丁基，即正丁基和仲丁基，而由异丁烷则可得到另外两种构造异构的丁基，即异丁基和叔丁基。



仲丁基



总的来说，烷烃去掉一个氢原子后的原子团叫做烷基，常用R—(C_nH_{2n+1}—)表示。所以烷烃又可用通式RH来代表。通常去掉直链烷烃末端氢原子所得的原子团叫做正烷基，命名时“正”字常用*n*-[1]代表，例如正丙基$CH_3CH_2CH_2$—又叫做*n*丙基，正丁基$CH_3CH_2CH_2CH_2$ 又叫做*n*-丁基。去掉一个仲氢原子所得的烷基叫做仲烷基，命名时“仲”字常用*sec*-[2]表示，例如仲丁基 $CH_3CH_2CH(CH_3)$— 又叫做*sec*-丁基。而 $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_n$— 型的烷基叫做异烷基，例如异戊基

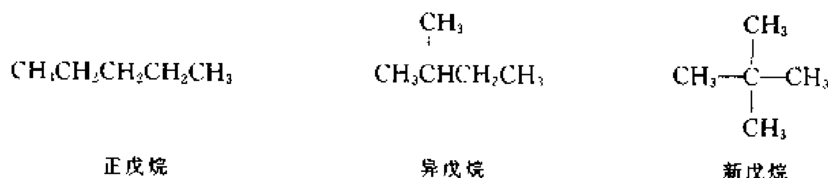
[1] “正”的英文名为normal，所以用*n*-代表。

[2] “仲”的英文名为secondary，所以用*sec*-代表。

$\underset{CH_3}{\underset{|}{CH_3CH}}CH_2CH_2-$，在英文名称中“异”字用 *iso*-[①] 代表，但在中文名称中，此代号一般用得不多。去掉一个叔氢原子后所得的烷基叫做叔烷基，命名时“叔”字可用 *t*-或 *tert*-[②] 表示，例如叔丁基 $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-$ 又叫做 *t*-丁基，叔戊基 $CH_3CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-$ 又叫做 *t*-戊基。而 $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-$ 叫做新戊基。

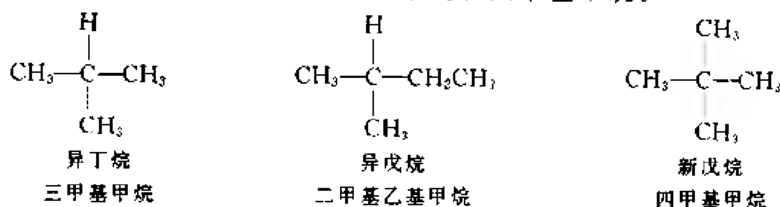
2.2 烷烃的命名

烷烃最早是根据碳原子数目来命名的，例如甲烷、乙烷、丙烷等。后来发现了异构体，就冠以不同形容词以示区别，例如丁烷的两个异构体，直链的叫做正丁烷，带有支链的叫做异丁烷；戊烷的三个异构体中，除正戊烷外，带有一个支链的叫做异戊烷，带有两个支链的叫做新戊烷。



正戊烷　　异戊烷　　新戊烷

这种命名方法，现在常称为习惯命名法。习惯名称不能很好反映出分子的结构，而且对于碳原子数较多，因而异构体也较多的烷烃来说，习惯命名法很难适用。因此，又有人提出用衍生命名法命名，即将所有烷烃看作是甲烷的烷基衍生物来命名。在命名时，选择连有烷基最多的碳原子作为甲烷碳原子，而把与此碳原子相连的基团作为甲烷氢原子的取代基。例如，异丁烷可叫做三甲基甲烷，异戊烷和新戊烷可以分别叫做二甲基乙基甲烷和四甲基甲烷。



异丁烷　　异戊烷　　新戊烷

三甲基甲烷　　二甲基乙基甲烷　　四甲基甲烷

这种甲烷衍生物命名法，对于更复杂的烷烃，仍不适用。

目前有机化合物最常用的命名法是国际纯粹化学和应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry，简称 IUPAC）制订的系统命名法。我国现用的系统命名法，基本上就是根据 IUPAC 规定的原则，再结合我国文字上的特点而制订的。

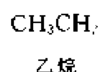
烷烃的系统命名规则如下：

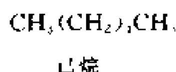
（1）直链烷烃按碳原子数命名，碳原子数在十以内时，依次用天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）来代表碳原子数，在十以上时直接用中文数字如十一、十二……来表明碳原子数。

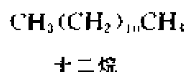
① “异”的英文名为 isomeric，所以用 *iso*-代表。

② “叔”的英文名为 tertiary，所以用 *tert*-或 *t*-代表。

例如：

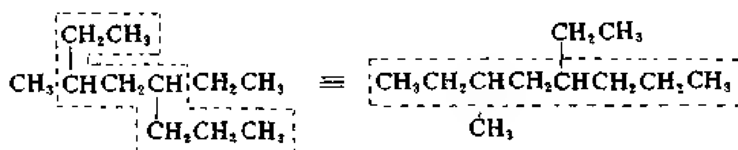

乙烷


己烷

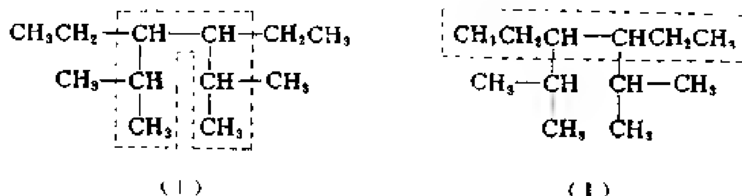

十二烷

（2）带有支链的烷烃　支链烷烃命名时是把它看作是直链烷烃的烷基衍生物。

（A）选择主链——把构造式中连续的最长碳链——作为母体称为某烷。把构造式中较短的链作为支链，看作取代基。命名时将基名放在母体名称的前面，称为某基某烷。如果构造式中较长碳链不止一条时，则选择带有最多取代基的一条为主链。选择主链时要注意，不能只把书面上的直链看作主链，凡连续相连的碳原子都应包括在一条碳链之内。例如：



上例中最长连续碳链有八个碳原子，该化合物母体的名称为辛烷。

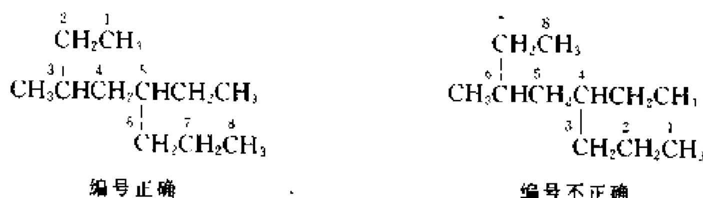


（Ⅰ）　　（Ⅱ）

六个碳的主链上有四个取代基　　六个碳的主链上有两个取代基

上例中最长的六个碳原子的碳链有两条，应按（Ⅰ）式即取其中支链较多的为主链，该化合物的母体名称为己烷。

（B）从最接近取代基的一端开始，将主链碳原子用阿拉伯数字 1、2、3、…编号。例如：

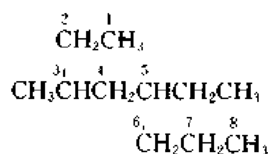


编号正确　　编号不正确

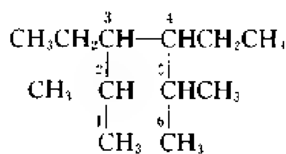
（C）命名取代基时，把它们在母体链上的位次作为取代基的前缀。如果带有几个不同的取代基，命名时将简单的基团名称放在前面，复杂的基团名称放在后面①（英文名称则以取代基名称的首字母 A、B、C、…为次序）。如果带有几个相同的取代基，则可以合并，但应在基团名称之前写明位次和数目，数目须用汉字二、三……来表示。例如：

---

① 烷基简单、复杂的说法是不确切的，确切的说法是按立体化学中次序规则（见 3.3 节）顺序列出，指定"较优"基团后列出。



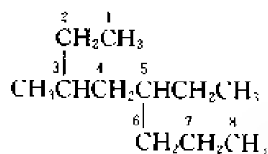
取代基:3-甲基　5-乙基



取代基:2,5-二甲基　3,4-二乙基

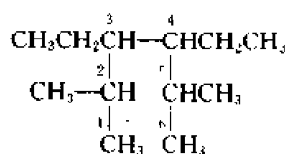
为了清楚起见,书写化合物名称时,要注意各个位次数字之间须用逗号“,”隔开,位次与基名之间需用短线“-”相隔,最后一个基名和母体名称直接相连。

按照上述各条规定,上面所给两个化合物的全称为



3-甲基-5-乙基辛烷

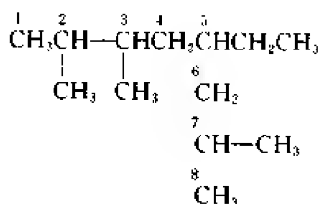
(不能称为 6-甲基-4-乙基辛烷,因为编号不是从最接近取代基的一端开始。)



2,5-二甲基-3,4-二乙基己烷

(不能称为 3,4-二异丙基己烷,因为没有找对主链。)

又如:



2,3,7-三甲基-5-乙基辛烷

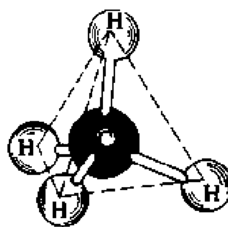
(不能称为 2,3-二甲基-5-异丁基庚烷,因为主链不是最长链。也不能称为 2,3-二甲基-5-乙基-7-甲基辛烷,因为没有把相同取代基合并。)

2.3　烷烃的结构

2.3.1　甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道

甲烷是最简单的烷烃,甲烷分子中四个氢原子的地位完全相同,用其他原子取代其中任何一个氢原子,只能形成一个取代甲烷,例如构造为 CH_3Cl 的化合物只有一个,构造式 CH_3Cl 只代表一个化合物。

用物理方法测得甲烷分子为一正四面体结构,碳原子居于正四面体的中心,和碳原子相连的四个氢原子,居于四面体的四个角(图 2-1),四个碳氢键键长都为 0.110nm,所有 H-C-H 的键角都是 109.5°。



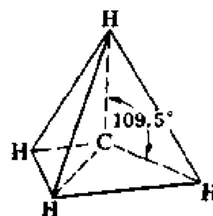


图 2-1　甲烷的四面体结构

碳原子基态的电子构型是 $1s^22s^22p_x^12p_y^1$。按杂化轨道理论,在形成甲烷分子时,先从碳原子的 $2s$ 轨道上激发一个电子到空的 $2p_z$ 轨道上去,这样就具有了四个各占据一个轨道的未成对的价

电子，即形成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 的电子层结构(激发过程中所需要的能量约 402kJ/mol 可被成键后放出的键能所补偿)。然后碳原子的一个 2s 轨道和三个 2p 轨道“杂化”，组成四个等能量的新的原子轨道—— sp^3 杂化轨道，每一个 sp^3 杂化轨道含有 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分。sp^3 杂化轨道是有方向性的，一头大，一头小，如图 2-2 所示。

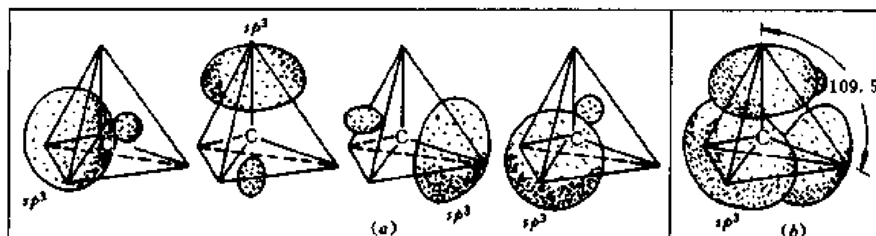


图 2-2 (a) 每个 sp^3 杂化轨道都指向四面体的角

(b) 碳原子核为中心的四个 sp^3 杂化轨道的排布

四个 sp^3 杂化轨道对称地排布在碳原子的周围，它们的对称轴(相当于四面体中心引向四个顶点的四条直线)之间的夹角为 109.5°(如图 2-2)，这样的排布可以使价电子尽可能彼此离得最远，相互之间排斥力最小。sp^3 杂化轨道的大头表示电子云偏向这一边，成键时重叠的程度就比不杂化的 s 轨道和 p 轨道都大，所以 sp^3 杂化轨道所形成的键比较牢固。

当四个氢原子分别沿着 sp^3 杂化轨道对称轴方向接近碳原子时，氢原子的 1s 轨道可以同碳原子的 sp^3 杂化轨道进行最大程度的重叠，形成四个等同的 C—H 键(见图 2-3)，因此甲烷分子具有正四面体的空间结构。按正四面体计算，每个 H-C-H 键角应是 109.5°，这与实验测得结果相符。

甲烷分子中的碳氢键是沿着 sp^3 杂化轨道对称轴方向发生轨道重叠而形成的，这种键的电子云分布具有圆柱形的轴对称，长轴在两个原子核的联接线上。凡是成键电子云对键轴呈圆柱形对称的键都称为 σ[①] 键。以 σ 键相连接的两个原子可以相对旋转而不影响电子云的分布。

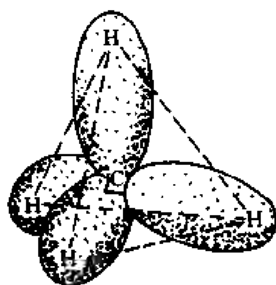


图 2-3 甲烷的四个 C—Hσ 键(σ_{sp^3-s})

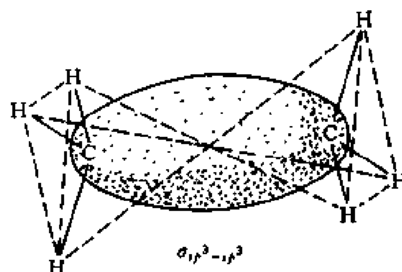


图 2-4 乙烷分子中 C—Cσ 键(C—Hσ 键用直线表示)

2.3.2 其他烷烃的结构

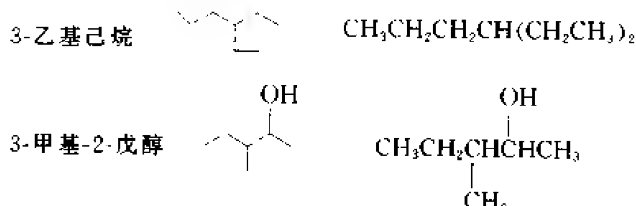
用 sp^3 杂化轨道和正四面体模型能很好地说明甲烷结构的实际情况。其他烷烃分子中的碳

① sigma。

原子，也都是以 sp^3 杂化轨道与别的原子形成 σ 键的，因此也都具有四面体的结构。例如乙烷（CH_3CH_3）分子中，两个碳原子各以一个 sp^3 杂化轨道相互重叠形成 C—Cσ 键，其余六个 sp^3 杂化轨道分别与六个氢原子的 1s 轨道重叠形成六个 C—Hσ 键（见图 2-4）。实验表明，乙烷分子中 C—C 键长为 0.154nm，C—H 键长为 0.110nm，键角也是 109.5°。

烷烃分子中各碳原子的结构都可以用正四面体模型来表示。但除甲烷外，其他烷烃的各个碳原子上相连的四个原子或原子团并不完全相同，因此每个碳上的键角并不完全相等，但都接近于 109.5°。例如，丙烷分子中 C-C-C 键角为 112°。根据物理方法测定，除乙烷外，烷烃分子的碳链并不排布在一条直线上，而是曲折地排布在空间。这是烷烃碳原子的四面体结构所决定的。烷烃分子中各原子之间都是以 σ 键相连接的，所以两个碳原子可以相对旋转，这样就形成了不同的空间排布。实际上，在室温下烷烃（液态）的各种不同排布方式就经常不断地互相转变着。

虽然碳链实际上是曲折的，但为了方便，一般在书写构造式时，仍写成直链的形式。现在也常用键线式来书写分子结构，键线式中只需写出锯齿形骨架，用锯齿形线的角（120°）及其端点代表碳原子，不需写出每个碳上所连的氢原子。但除氢原子以外的其他原子必须写出。例如：



2.4 烷烃的构象

2.4.1 乙烷的构象

乙烷分子中 C—Cσ 键可以自由旋转。在旋转过程中，由于两个甲基上的氢原子的相对位置不断发生变化，这就形成了许多不同的空间排列方式。这种仅仅由于围绕单键旋转，而引起的分子中各原子在空间的不同排布方式称为构象。乙烷的构象可以有无数种。其中一种是一个甲基上的氢原子正好处在另一个甲基的两个氢原子之间的中线上，这种排布方式叫做交叉式构象。另一种是两个碳原子上的各个氢原子，正好处在相互对映的位置上，这种排布方式叫做重叠式构象。交叉式构象和重叠式构象是乙烷无数构象中的两种极端情况。用球棒模型很容易看清楚乙

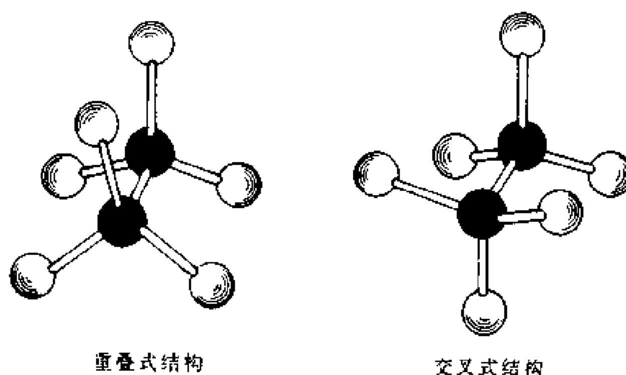


图 2-5　乙烷的球棒模型

烷分子中各原子在空间的不同排布(图 2-5)。各种构象也可用透视式表示,例如乙烷的交叉式构象和重叠式构象如图 2-6 所示。

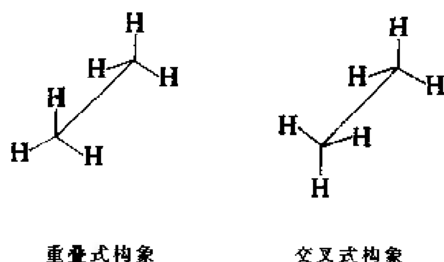


图 2-6 用透视式表示乙烷的构象

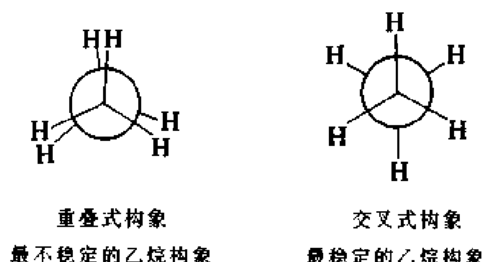


图 2-7 乙烷分子的纽曼投影式

透视式表示从斜侧面看到的乙烷分子模型的形象。在透视式中,虽然各键都可以看到,但各氢原子间的相对位置,不能很好地表达出来。因此纽曼提出了以投影方法观察和表示乙烷立体结构的方法,叫做纽曼投影法。按照这个方法,要从碳碳单键的延长线上观察化合物分子,投影时以圆圈表示碳碳单键上的碳原子。由于前后两个碳原子重叠,纸面上只能画出一个圆圈。前面碳上的三个碳氢键可以从圆心出发,彼此以 120°夹角向外伸展的三根线代表。后面碳上的三个碳氢键,则用从圆周出发彼此以 120°夹角向外伸展的三根线来代表。乙烷分子的纽曼投影式如图 2-7 所示。

交叉式构象中,前面碳上的氢原子和后面碳上的氢原子之间距离最远,相互间斥力最小,这种构象能量最低。重叠式构象中,前面碳上的氢原子和后面碳上的氢原子之间距离最近,斥力最大,因而重叠式构象能量最高。处在这两种构象之间的无数构象,其能量都在交叉式和重叠式构象之间。如以能量为纵坐标,C—Cσ 键的旋转角度为横坐标,随着乙烷碳碳单键旋转角度的改变而作图,它的能量变化应如图 2-8 所示。

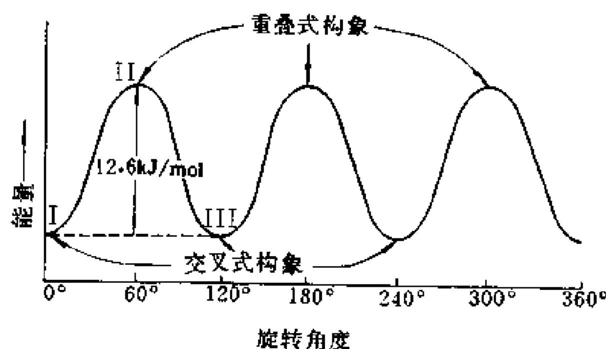


图 2-8 乙烷分子各种构象的能量曲线

从一个交叉式构象(Ⅰ式)通过碳碳单键旋转到另一个交叉式构象(Ⅲ式),中间必须经过能量比交叉式高 12.6kJ/mol 的重叠式构象(Ⅱ式),也就是说,它必须克服 12.6kJ/mol 的能垒才能完成这种旋转。由此可见,乙烷单键的旋转也并不是完全自由的。可以把这个能垒看作是克服氢原子之间的斥力,以及很可能还有由于碳氢键电子云之间斥力所需要的能量。重叠式构象中,由于前后两个氢原子相距最近,以及碳氢键之间 σ 电子云的斥力最大,所以能量最高。交叉式构象中,两个碳上的两个氢原子以及两个碳氢键之间相距最远,斥力最小,所以能量最低,它是乙烷最

有利的构象。可以认为重叠式和交叉式之间的能量差代表了乙烷的一种张力，这种张力是由于乙烷的重叠式构象要趋向最稳定的交叉式构象而产生的键的扭转，故这种张力称为扭转张力。因此旋转乙烷分子中的碳碳键所需能量就称为扭转能。任何一种中间构象的相对不稳定性，都可认为是由于它的扭转张力所引起的。

单键旋转的能垒一般在 12.6～41.8kJ/mol 范围内，在室温下分子的热运动即可越过此能垒，而使各种构象迅速互变。分子在某一构象停留的时间很短（$<10^{-6}$秒），因此不能把某一构象"分离"出来。

2.4.2　丁烷的构象

丁烷的构象也可以用纽曼投影式来表示，把丁烷看作是乙烷分子中每个碳上的一个氢原子被甲基取代而得，然后从 C(2)—C(3)键轴的延长线上观察，并画出 C(2)—C(3)键轴旋转所形成的几种最典型构象的纽曼投影式，如图 2-9 所示。丁烷构象的能量变化见图 2-10。

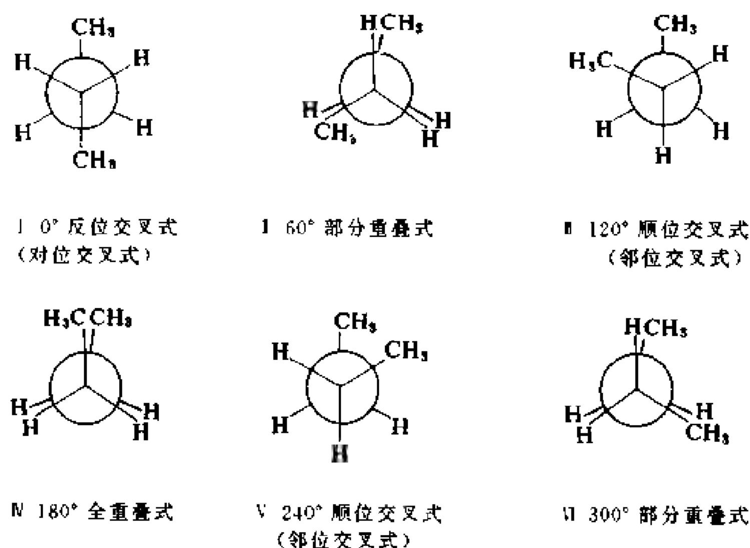


图 2-9　丁烷的构象

在丁烷的各个构象中，两个体积大的基团（即甲基）离得最远的构象没有扭转张力，它的能量最低，出现的机会最大，这种构象称为反位交叉式[①]（对位交叉式）构象（即Ⅰ）。其次是顺位交叉式[①]（邻位交叉式）构象（即Ⅲ和Ⅴ），在顺位交叉式构象中，两个甲基靠得比反位交叉式要近些，这就提高了这个构象的能量（约 3.3kJ/mol）；在全重叠式[①]构象（即Ⅳ）中，两个甲基相距最近、扭转张力最大，因而能量最高，是最不稳定的构象。丁烷各构象之间的能量差也不是太大（最大约为 22.1kJ/mol），它们也能互相转变，但常温下大多数丁烷分子以反位交叉式构象存在，全重叠式构象实际上是不存在的。

结构更复杂的烷烃，它们的构象也更复杂，但从以上讨论可以看出，它们也主要以反位交叉式构象的形式存在。

① 按照中国化学会 1980 年推荐使用的《有机化学命名原则》，反位交叉式叫做反叠式，顺位交叉式叫做顺错式，全重叠式叫做顺叠式。

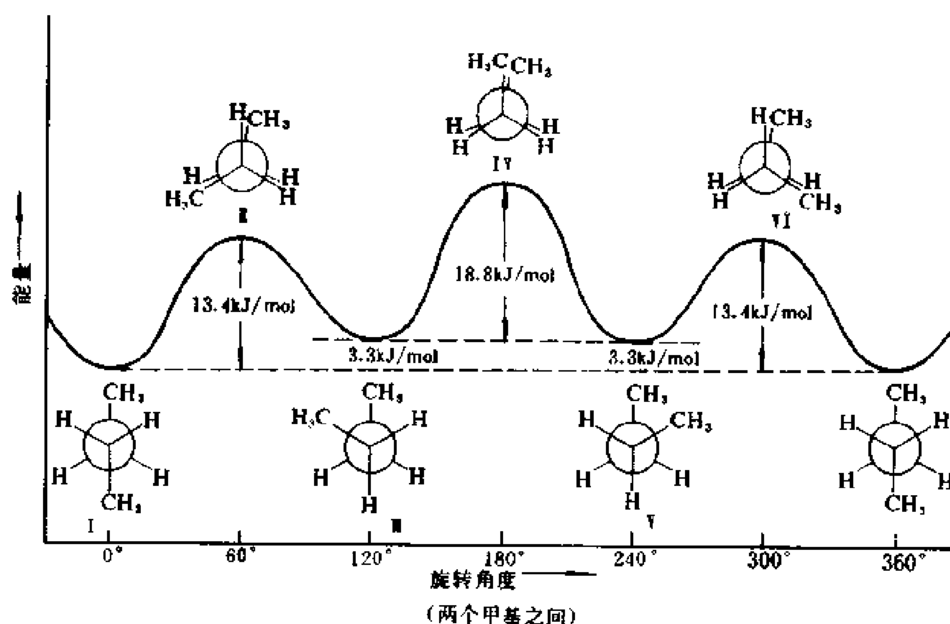


图 2-10 丁烷 C(2) -C(3)键旋转引起的各构象的能量变化

2.5 烷烃的物理性质

在室温(25℃)和 0.1MPa 下，C_1～C_4 的直链烷烃是气体；C_5～C_{17}的直链烷烃是液体；十八个碳原子以上的直链烷烃是固体。直链烷烃的物理常数见表 2-2。

表 2-2 直链烷烃的物理常数

碳原子数	名　称	沸点/℃	熔点/℃	相对密度(d_4^{20})	折光率(n_D^{20})
1	甲　烷	161.7	−182.5	0.424	
2	乙　烷	−88.6	−183.3	0.456	
3	丙　烷	−42.1	−187.7	0.501	
4	丁　烷	−0.5	−138.3	0.579	
5	戊　烷	36.1	−129.8	0.626	1.3575
6	己　烷	68.7	−95.3	0.659	1.3749
7	庚　烷	98.4	−90.6	0.684	1.3876
8	辛　烷	125.7	−56.8	0.703	1.3974
9	壬　烷	150.8	−53.5	0.718	0.4054
10	癸　烷	174.0	−29.7	0.730	1.4119
11	十一烷	195.8	25.6	0.740	1.4176
12	十二烷	216.3	−9.6	0.749	1.4216
13	十三烷	235.4	−5.5	0.756	1.4233
14	十四烷	253.7	5.9	0.763	1.4290
15	十五烷	270.6	10	0.769	1.4315
16	十六烷	287	18.2	0.773	1.4345
17	十七烷	301.8	22	0.778	1.4369
18	十八烷	316.1	28.2	0.777	1.4349
19	十九烷	329	32.1	0.777	1.4409
20	二十烷	343	36.8	0.786	1.4425

（1）沸点　一个化合物的沸点就是这个化合物的蒸气压与外界压力达到平衡时的温度。化合物的蒸气压与分子间的引力大小有关。如果分子间的吸引力小，这种化合物的蒸气压就比较高，往往只需从外界供给较小的能量就可使它的蒸气压提高到与外界压力相等，因而该化合物的沸点就比较低。反之，则该化合物的沸点就比较高。烷烃分子是靠范德华(van der Waals)引力吸引在一起的，这些力只在分子相距很近时才能产生。分子的大小能影响引力的大小，所以，随着烷烃相对分子质量的增加，分子间的作用力亦增加，其沸点也相应增高。如图2-11所示。

同数碳原子的构造异构体中，分子的支链愈多，则沸点愈低（见表2-1）。支链增多对沸点的影响在其他各类有机化合物中也都可观察到。这是因为支链增多，则分子趋向于球形，使这些分子不能像正烷烃那样接近，分子间的作用力也就减弱，所以在较低的温度下，就可以克服分子间引力而沸腾。

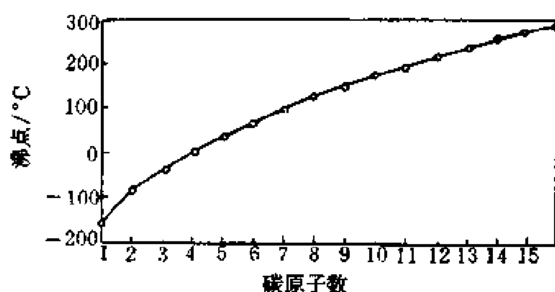


图2-11　直链烷烃的沸点

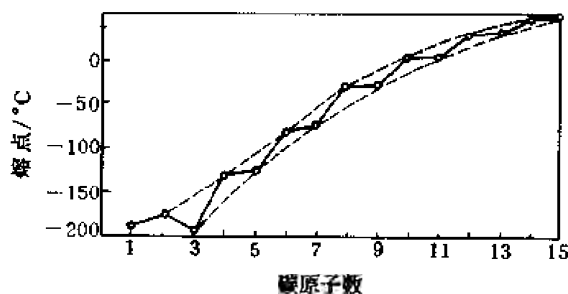


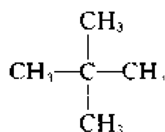
图2-12　直链烷烃的熔点与分子中所含碳原子数目的关系

（2）熔点　固体状态时，由于分子间的范德华力的作用，分子靠得更近，并按照一定的晶格排列。当固体受热时就增加了分子的动能，动能增加到能克服这种范德华力时，晶体就开始熔化而变为液体。这时的温度称为熔点。

烷烃熔点的变化，基本上也是随着相对分子质量的增加而增加。含奇数碳原子的烷烃和含偶数碳原子的烷烃构成两条熔点曲线，如图2-12所示。上面的曲线是偶数碳原子烷烃的熔点曲线，下面的曲线则为奇数碳原子烷烃的熔点曲线。随着相对分子质量的增加，两条曲线逐渐接近。

烷烃熔点的变化所以不像沸点变化那样有规律，是因为晶体分子间的作用力，不仅取决于分子的大小，而且也取决于它们在晶格中的排列情况。在晶体中，偶数碳原子的烷烃分子排列比奇数碳原子的烷烃分子的排列更紧密些，所以熔点高。一般说来，熔点是随着分子的对称性增加而升高，分子越对称它们在晶格中的排列越紧密，熔点也越高。例如，戊烷的三种异构体中以新戊烷的熔点最高。

		熔点/°C
正戊烷	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	−129.8
异戊烷	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	−159.9

新戊烷  −16.8

(3)相对密度　烷烃的相对密度也随着相对分子质量的增加而有所增加，最后接近于0.8左右。相对密度的增加是由于作用力随着相对分子质量的增加而增大，因而使分子间的距离相对地减小的缘故。

(4)溶解度　烷烃几乎不溶于水，而易溶于有机溶剂如四氯化碳、乙醇、乙醚等。溶质溶于溶剂是溶剂分子与溶质分子之间的相互引力代替了溶剂分子与溶剂分子之间、溶质分子与溶质分子之间相互引力的结果。

显然，当溶剂分子之间的吸引力和溶质分子之间、以及溶剂分子与溶质分子之间的相互吸引力相近时，溶解容易进行。离子型化合物如氯化钠溶于水中时，水分子的偶极正端包围了氯负离子(称为氯离子的溶剂化或水化)，水分子的偶极负端包围了钠正离子(称为钠离子的溶剂化或水化)。水化时，由于有离子-偶极键的形成，就能提供足够的能量去克服氯化钠晶体中正负离子间的吸引力，这就是离子型化合物在极性很强的水中的溶解过程。如图2-13所示。

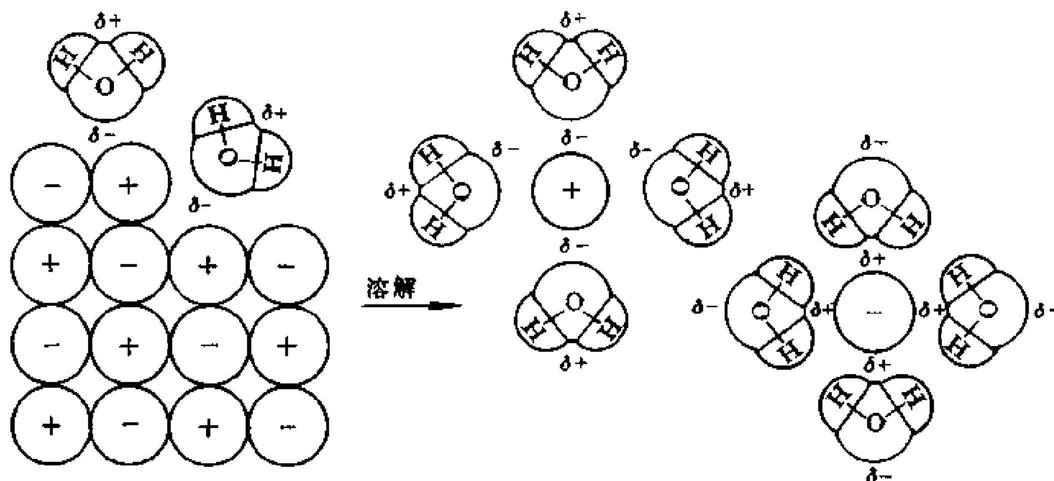


图2-13　氯化钠的溶剂比

烷烃是非极性分子，它与水不能互溶。这是因为水分子之间的引力大(有氢键存在)，而水分子与烷烃分子间的引力小。要拆开水分子之间的较强的引力，而代之以水与烷烃分子间的较弱的引力是非常困难的，所以烷烃不溶于水。甲烷能溶于非极性溶剂四氯化碳，这是因为甲烷分子之间的引力和甲烷与四氯化碳之间的引力大小相近，因而可以相互抵偿的缘故。

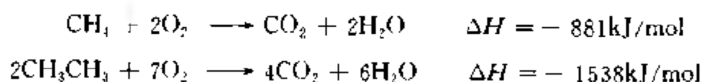
结构相似的化合物，它们分子之间的引力也相近，所以具有相似结构的化合物可以彼此互溶。"结构相似者相溶"是个极为有用的经验规律。影响溶解度的因素还有很多，以后各章中还将进一步讨论。

2.6 烷烃的化学性质

烷烃是一类不活泼的有机化合物。在室温下烷烃与强酸、强碱、强氧化剂等都不起作用。由于烷烃的很好的稳定性，所以某些石油产品，例如石油醚（含 C_5～C_6 的烷烃）、汽油、煤油等都可以应用为溶剂，凡士林（含 C_{18}～C_{34}的烷烃）可以应用为润滑剂。但在一定条件下，例如高温、高压、光照或催化剂的影响下，烷烃也能发生一些化学反应。

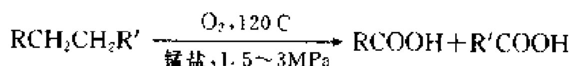
2.6.1 氧化反应

在室温和大气压下，烷烃与氧不发生反应，如果点火引发，则烷烃可以燃烧生成二氧化碳和水，同时放出大量的热。



$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -881kJ/mol$$
$$2CH_3CH_3 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta H = -1538kJ/mol$$

在一定的条件下，烷烃也可以只氧化为一定的含氧化合物。例如，在 $KMnO_4$、MnO_2 或脂肪酸锰盐的催化作用下，小心用空气或氧气氧化高级烷烃，可制得高级脂肪酸。

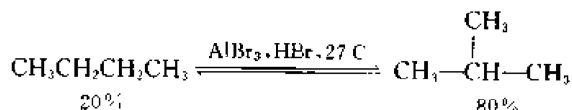


$$RCH_2CH_2R' \xrightarrow[\text{锰盐},1.5\sim3MPa]{O_2,120℃} RCOOH + R'COOH$$

其中 C_{10}～C_{20}的脂肪酸可代替天然油脂制取肥皂。

2.6.2 异构化反应

由一个化合物转变为其异构体的反应叫做异构化反应。例如，正丁烷在三溴化铝及溴化氢的存在下，在 27℃时可发生异构化反应而生成异丁烷。

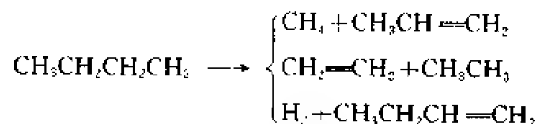


$$\underset{20\%}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \xrightleftharpoons{AlBr_3,HBr,27℃} \underset{80\%}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3}$$

炼油工业上往往利用烷烃的异构化反应，使石油馏分中的直链烷烃异构化为支链烷烃以提高汽油的质量。

2.6.3 裂化反应

在高温下使烷烃分子发生裂解的过程称为裂化。裂化反应是一个复杂的过程。烷烃分子中所含有的碳原子数愈多，裂化产物也愈复杂。反应条件不同时产物也不相同。但不外是由烷烃分子中 C—C 键和 C—H 键的断裂形成复杂的混合物，其中既含有较低级的烷烃，也含有烯烃和氢。例如：



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_4 + CH_3CH=CH_2 \\ CH_2=CH_2 + CH_3CH_3 \\ H_2 + CH_3CH_2CH=CH_2 \end{cases}$$

利用裂化反应，可以提高汽油的产量和质量。一般由原油经分馏而得到的汽油只占原油的10%～20%，且质量不好。炼油工业中利用加热的方法，使原油中含碳原子数较多的烷烃断裂成更需要的汽油组分（C_6～C_9）。通常在 5MPa 及 500～600℃温度下进行的裂化反应称为热裂化反应。石油分馏得到的煤油、柴油、重油等馏分均可作为热裂化反应的原料，但以裂化重油为多。热裂化可以大大增加汽油的得量，但对汽油质量的提高并不理想。

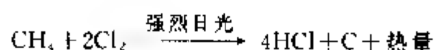
在催化剂存在下的裂化叫做催化裂化。通过催化裂化可以既提高汽油产量也改进了汽油的质量，这是因为催化裂化反应中，碳链断裂的同时还伴有异构化、环化、脱氢等反应，生成带有支链的烷烃、烯烃和芳香烃等。催化裂化一般在450～500℃、常压下进行，常用的催化剂是硅酸铝。由催化裂化得到的汽油已占汽油总产量的80%，而且质量也比较好。

为了得到更多的化学工业基本原料乙烯、丙烯、丁烯等低级烯烃，化学工业上将石油馏分在更高的温度(>700℃)下进行深度裂化，这种以得到更多低级烯烃为目的的裂化过程，在石油化学工业中常称为"裂解"。不同石油馏分在不同条件下进行裂解，可以得到以某些低级烯烃为主的裂解产物。

2.6.4　取代反应

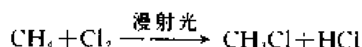
烷烃与某些试剂可以发生反应，结果烷烃分子中的氢原子可被其他原子或原子团所取代，这种反应叫做取代反应。被卤素取代的反应叫做卤代反应，也称为卤化反应。

(1) 甲烷的氯代反应　甲烷和氯在黑暗中不起反应，如果在强烈的日光照射下，则起猛烈的反应，甚至发生爆炸，生成氯化氢和碳。



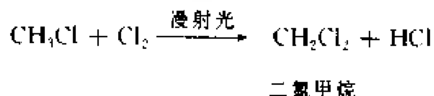
$$CH_4 + 2Cl_2 \xrightarrow{\text{强烈日光}} 4HCl + C + \text{热量}$$

在漫射光、热或某些催化剂作用下，甲烷与氯发生氯代反应，氢原子被氯原子取代，生成氯甲烷和氯化氢，同时有热量放出。

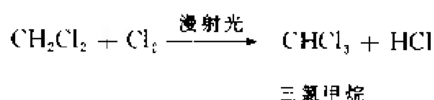


$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{漫射光}} CH_3Cl + HCl$$

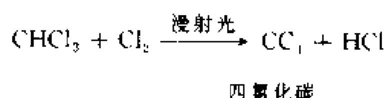
氯甲烷能进一步发生取代反应生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。



$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{漫射光}} \underset{\text{二氯甲烷}}{CH_2Cl_2} + HCl$$



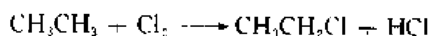
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{漫射光}} \underset{\text{三氯甲烷}}{CHCl_3} + HCl$$



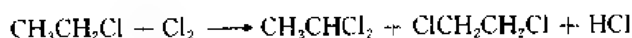
$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{漫射光}} \underset{\text{四氯化碳}}{CCl_4} + HCl$$

通常甲烷的氯化反应得到的是四种氯代产物的混合物。反应条件对这四种氯代产物的组成有很大的影响。反应物氯和甲烷的摩尔比对反应产物组成也有一定的影响。过量的氯将生成较多的多氯甲烷和较少的一氯甲烷。过量很大的甲烷，可以使反应几乎完全停留在一氯代反应，因为过量存在的甲烷比一氯甲烷更容易与氯反应。反应时间对产物组成也有一定影响。反应时间短一般有利于得到一氯甲烷。因此，工业上可以通过控制不同的反应条件来生产甲烷的各种氯代产物。

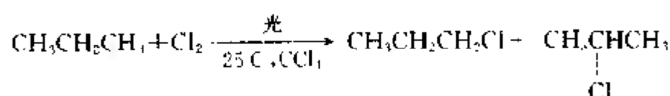
(2) 其他烷烃的氯代反应——伯、仲、叔氢原子的反应活性　一般烷烃氯代反应的反应条件与甲烷的氯代相似，但产物更复杂。乙烷与氯作用不仅生成氯乙烷，还得到1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷。



$$CH_3CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl$$



丙烷氯代可以得到两种一氯丙烷(正丙基氯和异丙基氯)。



正丙基氯 43%　异丙基氯 57%

如再进一步进行氯代反应则可得到下列四种二氯丙烷异构体。

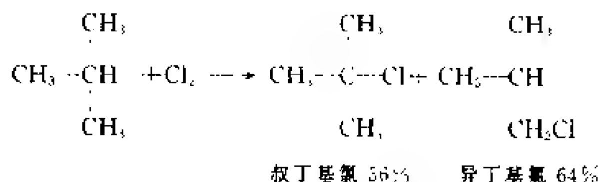


丙烷中可被氯取代的伯氢原子一共有六个,而可被氯取代的仲氢原子仅有两个。氯原子取代两种不同氢原子的结果,生成了两种一氯代产物。但这两种异构体产物的数量比却并不是三与一之比,这说明伯、仲氢原子被氯取代的反应活泼性是不一样的。设伯氢原子的活泼性为 1,仲氢原子的相对活泼性为 x,则可由氯代产物的数量比来求得 x 的值。

$$\frac{57}{43}=\frac{2x}{6} \qquad x=\frac{57\times 6}{2\times 43}=4$$

即仲氢原子的活泼性为伯氢原子的 4 倍,即仲氢原子比伯氢原子容易被取代。

异丁烷的氯代可得到 36%叔丁基氯(2-甲基-2-氯丙烷)和 64%异丁基氯(2-甲基-1-氯丙烷)。



叔丁基氯 36%　异丁基氯 64%

在异丁烷中,叔氢原子只有一个,伯氢原子则有九个,伯氢原子与叔氢原子被氯取代的几率之比为 9∶1。但实际上取代产物之比却为 64∶36。显然叔氢原子的反应活泼性要比伯氢原子大得多。设 x 为叔氢原子在此反应中的相对活泼性。

$$\frac{36}{64}=\frac{x}{9} \qquad x=5.06$$

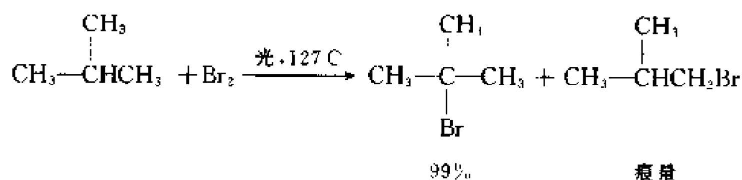
即叔氢原子的活泼性为伯氢原子的 5 倍。由此,我们可以得出烷烃中氢原子的反应活泼性次序是:叔氢>仲氢>伯氢。烷烃分子中伯、仲、叔氢原子活泼性的不同,也可用键离解能的不同来解释。

		键离解能/$kJ\cdot mol^{-1}$
伯氢	$CH_3CH_2CH_2-H$	410
仲氢	$(CH_3)_2CH-H$	395
叔氢	$(CH_3)_3C-H$	380

碳-叔氢键的离解能最小,说明这个键最易断裂,所以叔氢原子的活泼性最高。

(3) 烷烃与其他卤素的取代反应　在光、热、催化剂的影响下,烷烃也能与溴进行溴代反应,

但反应比较缓慢。溴与烷烃反应其反应活性比氯小，但溴更具有选择性，溴总是尽量取代烷烃分子中的叔氢原子或仲氢原子，因此溴代反应在有机合成中更有用。例如，异丁烷与溴反应差不多完全取代叔氢原子。



这可用卤原子的活泼性来解释。因为氯原子较活泼，所以它有能力夺取烷烃中的各种氢原子而成为HCl；而溴原子不活泼，它只能夺取烷烃中较活泼的氢原子(叔氢原子或仲氢原子)。

烷烃与氟作用时，反应剧烈并有大量热放出，反应不易控制，有时会引起爆炸，所以烷烃氟代并无实用价值。

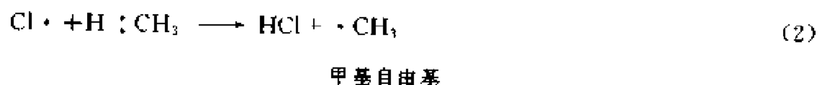
烷烃与碘作用不能得到碘代烷，碘代烷必须用其他方法来制备。因此，有实用价值的卤代反应只是氯代和溴代反应。

2.7 甲烷氯代反应历程

烷烃的氯代反应必须在光的照射下或高温时才能发生。根据这一实验事实，可以认为烷烃氯代反应首先是氯分子在光或高温的条件下，吸收能量而裂解为氯原子所引起的。



氯分子中键的均匀断裂，生成两个各带有一个电子的氯原子，这种共价键的均匀裂解称为均裂。凡具有未成对电子的原子或基团，例如这里生成的氯原子，称为自由基(或称游离基)。书写时，一般在原子或基团符号旁加上一个点“·”，以表示未成对电子的存在。氯自由基非常活泼，因为它有获取一个电子以完成八隅体电子层结构的倾向。从键能的观点来看，氯分子在共价键的断裂过程中，每个氯原子都吸收了能量，这个富于能量的氯原子强烈地要通过形成新的化学键而放出能量。因此，在氯代反应的第二步中，活泼的氯原子与甲烷分子碰撞，就会夺取甲烷分子中的一个氢原子，形成氯化氢分子和另一个具有未成对电子的新的自由基——甲基自由基。



甲基自由基也是非常活泼的粒子，它也有要完成八隅体而形成新的共价键从而放出能量的倾向。当它与氯分子碰撞时，就夺取氯原子而形成氯甲烷分子和新的氯自由基。



这个新的氯自由基又可以重复进行反应(2)，生成新的甲基自由基后又重复反应(3)。像这种每一步反应都生成一个新的自由基，因而使反应可以不断继续进行下去的反应叫做链反应，又称连锁反应。因为这是由于自由基参加而进行的链反应，所以又叫做自由基反应，或称自由基链反应。反

应(1)称为链的引发阶段，这是因为反应由此开始而得名。反应(2)和反应(3)称为链增长阶段或链传递阶段。只要还有甲烷和氯分子存在，反应(2)、(3)就会一直重复下去。

在大量甲烷存在时，引发生成的氯自由基，主要是与甲烷分子碰撞而发生反应，氯自由基自相碰撞的几率很小。但当甲烷的量减少时，氯自由基与甲烷相遇的碰撞几率也随之减少，而氯自由基之间相遇的几率相应地增加。当两个氯自由基相遇时则形成氯分子。同样道理，当氯分子的量很少时，甲基自由基相遇的几率也会增多，它们相遇则形成了乙烷。



$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2 \quad (4)$$



$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3CH_3 \quad (5)$$

两个自由基的结合就生成了反应性小的分子，这样就消耗了自由基，使反应(2)、(3)不能继续进行，反应至此终止。这个阶段称为链终止阶段。如果希望反应继续进行，就需要重新引发新的自由基。

甲烷的氯代反应是通过共价键的均裂生成氯自由基，而后进行的链反应。它包括链引发、链增长和链终止三个阶段。在链增长阶段，当氯甲烷达到一定浓度时，氯自由基也可以和生成的一氯甲烷作用，产生氯甲基自由基($ClCH_2\cdot$)，它又可再与氯分子作用，这样逐步生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。所以甲烷和氯反应，可以形成如下式所示的各种产物：



$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{光或热} CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4 + CH_3CH_3 \text{ 等}$$

如果适当控制反应条件，例如原料配比、光照时间、反应温度或投料方法等等，也可使其中的一种氯代产物成为主要产物。

烷烃的氧化和热裂化反应也都是自由基反应。自由基反应大多可被高温、光、过氧化物所催化，一般在气相或非极性溶剂中进行。

少量氧的存在会推迟自由基链反应的进行。这是因为活泼的自由基可以和氧生成不活泼的过氧自由基，例如，这里的甲基自由基可以和氧生成过氧甲基自由基($CH_3OO\cdot$)，这种过氧自由基的反应性能很不活泼，几乎不能使链反应继续下去，所以氯代反应混合物中有少量氧存在时会使氯代反应不能正常进行。如果外界引发自由基的条件仍然存在，那么经过一段时间之后，当氧被消耗完了以后，反应又能重新进行。这种时间的推迟叫做自由基反应的诱导期。能使自由基反应减慢或停止的物质(如这里的氧)称为抑制剂或阻抑剂。

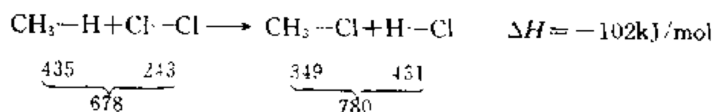
以上是根据甲烷氯代反应的实验事实，作出的由反应物到产物所经历过程的详细描述和理论解释。这种对反应的全面详细描述和理论解释叫做反应历程(或反应机理)。如果根据的实验事实越多，则由此作出的理论解释也越可靠。一个反应的反应历程，应经得起更多实验事实的考验，并应有一定的预见性，否则就应作必要的修正，以使它更符合实际情况。了解了某一反应的反应历程，就可以更好地了解和掌握这一反应在开始、中间以及终了时的变化规律及其所需的最适宜的条件，以提高产物的质量和产量。目前，许多有机反应的反应历程还没有完全清楚，或者还不能全部肯定，还需要通过不断研究来加以完善。

2.8 甲烷氯代反应过程中的能量变化——反应热、活化能和过渡态

一个反应能否发生或是否容易发生，在很大程度上取决于反应物和产物间的能量变化。经验规律告诉我们，放热反应一般比吸热反应易于进行。已知断裂一个共价键需要吸收能量，而形成一个共价键则要放出能量。因此，可以根据反应物和产物共价键的变化，用键离解能数值（见表2-3）来估算许多化学反应的能量变化，即反应物和产物之间的能量差(ΔH)。在甲烷氯代形成氯甲烷的反应中，断裂了两个键，即 $CH_3—H$ 和 Cl—Cl 键，需吸收能量 435＋243＝678kJ/mol，在反应中也形成了两个键，即 $CH_3—Cl$ 和 H—Cl 键，共放出 349＋431＝780kJ/mol 热量，所以该反应是放热反应，即 $\Delta H = 678-780 = -102$kJ/mol。

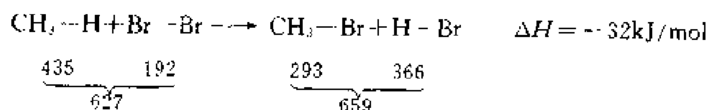
表 2-3 单键的离解能（kJ/mol）

$A:B \longrightarrow A\cdot + B\cdot$			
H—H	435	$CH_3CH_2—OCH_3$	334
F—F	159	$CH_3CH_2CH_2—H$	410
Cl—Cl	243	$CH_3CH_2CH_2—F$	443
Br—Br	192	$CH_3CH_2CH_2—Cl$	341
I—I	150	$CH_3CH_2CH_2—Br$	288
H—F	568	$CH_3CH_2CH_2—I$	224
H—Cl	431	$CH_3CH_2CH_2—OH$	382
H—Br	366	$CH_3CH_2CH_2—OCH_3$	334
H—I	297	$(CH_3)_2CH—H$	395
$CH_3—H$	435	$(CH_3)_2CH—F$	439
$CH_3—F$	451	$(CH_3)_2CH—Cl$	339
$CH_3—Cl$	349	$(CH_3)_2CH—Br$	284
$CH_3—Br$	293	$(CH_3)_2CH—I$	222
$CH_3—I$	234	$(CH_3)_2CH—OH$	385
$CH_3—OH$	380	$(CH_3)_2CH—OCH_3$	336
$CH_3—OCH_3$	334	$(CH_3)_3C—H$	380
$CH_3CH_2—H$	410	$(CH_3)_3C—Cl$	328
$CH_3CH_2—F$	443	$(CH_3)_3C—Br$	263
$CH_3CH_2—Cl$	341	$(CH_3)_3C—I$	207
$CH_3CH_2—Br$	288	$(CH_3)_3C—OH$	378
$CH_3CH_2—I$	224	$(CH_3)_3C—OCH_3$	326
$CH_3CH_2—OH$	328		



$$\underbrace{CH_3—H + Cl—Cl}_{435 \quad 243 \;=\; 678} \longrightarrow \underbrace{CH_3—Cl + H—Cl}_{349 \quad 431 \;=\; 780} \qquad \Delta H = -102\text{kJ/mol}$$

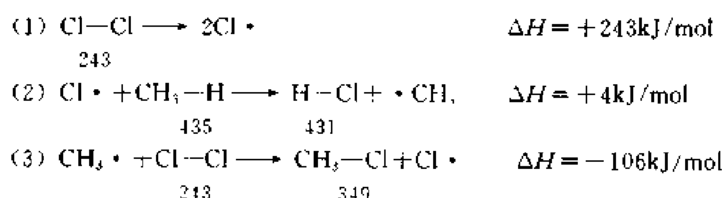
可以用同样方法来计算甲烷溴代反应的反应热。



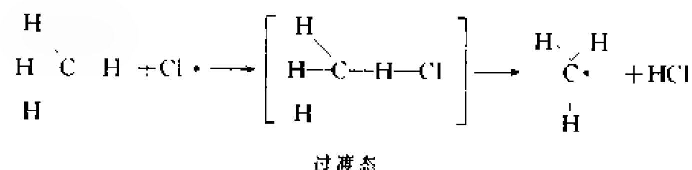
$$\underbrace{CH_3—H + Br—Br}_{435 \quad 192 \;=\; 627} \longrightarrow \underbrace{CH_3—Br + H—Br}_{293 \quad 366 \;=\; 659} \qquad \Delta H = -32\text{kJ/mol}$$

甲烷溴代时仅放热 32kJ/mol，这个数值要比甲烷氯代时的反应热（$\Delta H = -102$kJ/mol）小得多，

所以溴代反应比氯代反应缓慢。但是，仅讨论反应的总的热效应是不够的，应该进一步讨论各步反应的 ΔH 来说明反应的进行情况。下面是各步反应的反应热数值。



反应(1)是链的引发，要吸收相当大的能量(243kJ/mol)才能使反应进行。这样我们可以清楚地知道，虽然氯代反应总的来说是放热反应，但只有在高温或光照(供给光能量)的情况下，反应才能开始。在反应(2)中，按计算只需供给 4kJ/mol 的能量即能进行反应，可是实际上却并不是这样。实验表明，要使这个反应发生，必须供给 17kJ/mol 的能量。这是因为化学反应需要较高能量粒子的有效碰撞，我们知道两个反应粒子的相互碰撞是发生化学反应的首要条件，但并不是所有碰撞都是有效的。只有具有较高能量的反应物粒子之间的碰撞，才能克服它们的范德华斥力，而发生反应。根据过渡状态理论，当能量高的反应物粒子发生有效碰撞时，首先生成一个不稳定的过渡态。以甲烷氯代为例，在过渡态中，甲烷的 C—H 键伸长变弱(或称部分破裂)，H—Cl 键则部分生成，这时体系的能量升高至最大值(17kJ/mol)。



随着进一步 H—Cl 键的生成和 C—H 键的断裂，体系的能量逐渐降低，直至达到产物的能量水平。这里产物的能量比反应物的能量稍高一些(4kJ/mol)。体系的能量变化如图 2-14 所示。

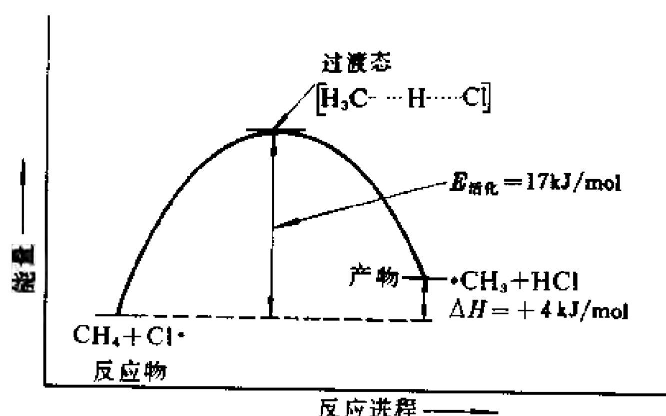
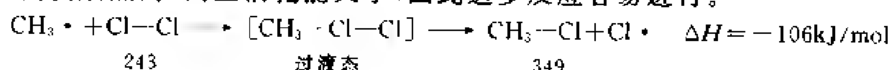


图 2-14 $CH_4+Cl\cdot \longrightarrow [H_3C\cdots H\cdots Cl] \longrightarrow \cdot CH_3+HCl$ 反应的能量变化

反应物和产物之间的能量差为反应热 ΔH。过渡态则位于能垒的顶部。过滤态与反应物之间的能量差是形成过渡态所必需的最低的能量，也是能使这个反应进行所需要的最低能量，叫做活化能。活化能代表了反应物与过渡态之间的键能变化所需要的能量，用 $E_{活化}$ 代表。活化能来源于

粒子的动能，发生碰撞时动能转变为位能。有足够的动能转变成位能就可达到过渡态(即能垒的顶部)而使反应进行。实验表明，此处活化能为 $E_{活化}=17kJ/mol$。反应进程中能垒的高度，即活化能的大小，决定一个反应的反应速度。每一个反应都有它特有的活化能数值。一般是活化能越小，反应越易进行，反应速度也越快。活化能大的反应就不易进行，反应速度也慢。

反应(3)是甲基自由基与氯分子碰撞而生成氯甲烷和氯自由基的反应。实验表明，这个反应虽然是个放热反应，仍需一定的活化能来形成过渡态，这里的活化能数值较小，只有 4kJ/mol。由于这步反应是高度放热的，而且活化能又小，因此这步反应容易进行。



这个反应在过渡态时 C—Cl 键部分生成，Cl—Cl 键部分断裂。反应过程中能量变化如图 2-15 所示。由图可以看出，反应(3)的逆反应是高度吸热的，并且有一相当高的活化能(106+4=110kJ/mol)，所以逆反应实际上并不发生。由上述的讨论可知，甲烷氯代反应中涉及链增长的两步，它们的活化能都不大(分别为 17kJ/mol 和 4kJ/mol)，只有链引发阶段(即氯分子均裂成氯原子时)需要较高活化能(243kJ/mol)。故在氯和甲烷开始反应时需一定的能量(热和光)，产生了

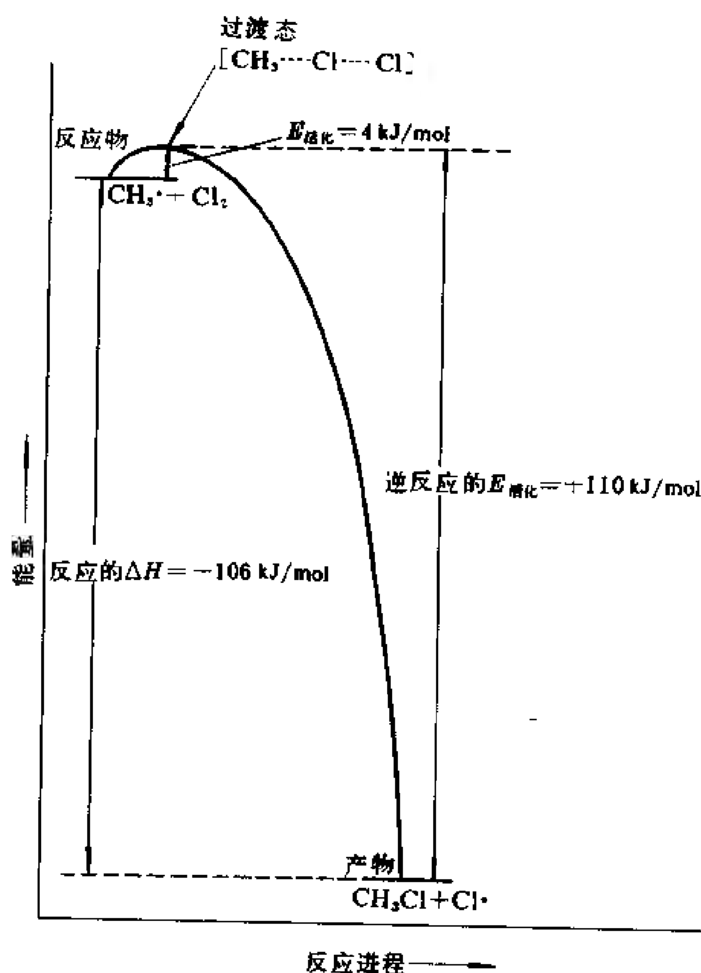


图 2-15 $CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow [CH_3—Cl—Cl] \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ 反应的能量变化

氯原子之后，反应即可继续进行。

甲烷溴代反应各步能量变化及活化能数据如下：

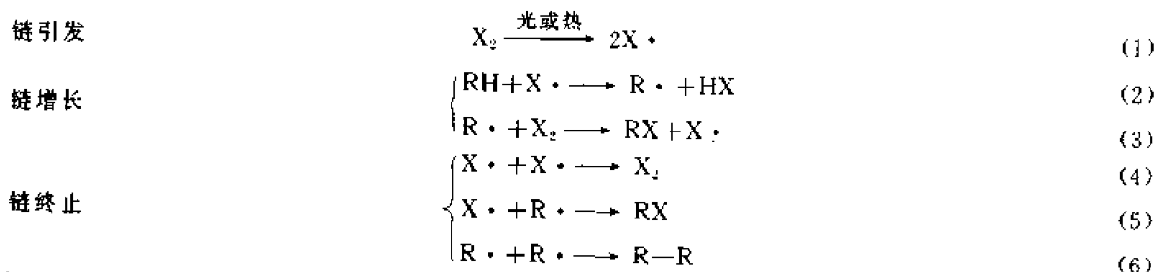
		ΔH/kJ·mol^{-1}	$E_{活化}$/kJ·mol^{-1}
链引发	$Br_2 \longrightarrow 2Br\cdot$	(1)+192	+192
链增长	$Br\cdot + \underset{435}{H—CH_3} \longrightarrow \underset{366}{H—Br} + \cdot CH_3$	(2)+69	+78
	$\cdot CH_3 + \underset{192}{Br—Br} \longrightarrow \underset{293}{CH_3—Br} + Br\cdot$	(3)−101	+8

其中反应(2)是高度吸热的反应，也需要高的活化能(78kJ/mol)。这一步与甲烷的氯代反应有较大的差别。所以和甲烷的氯代反应相比，甲烷溴代反应不容易进行。

与溴代反应相似，碘原子和甲烷的反应是吸收热量更高($\Delta H=+130$kJ/mol)的吸热反应，活化能也更高，所以反应难于进行。

2.9 一般烷烃的卤代反应历程

和甲烷卤代反应历程一样，一般烷烃的卤代反应都是自由基取代反应。可以用下面的式子表示。



链引发 $X_2 \xrightarrow{光或热} 2X\cdot$ (1)

链增长 $RH + X\cdot \longrightarrow R\cdot + HX$ (2)

$R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X\cdot$ (3)

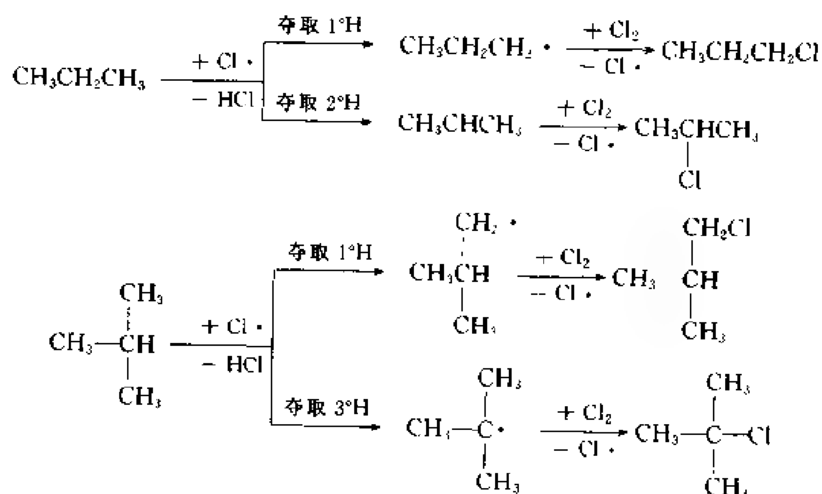
链终止 $X\cdot + X\cdot \longrightarrow X_2$ (4)

$X\cdot + R\cdot \longrightarrow RX$ (5)

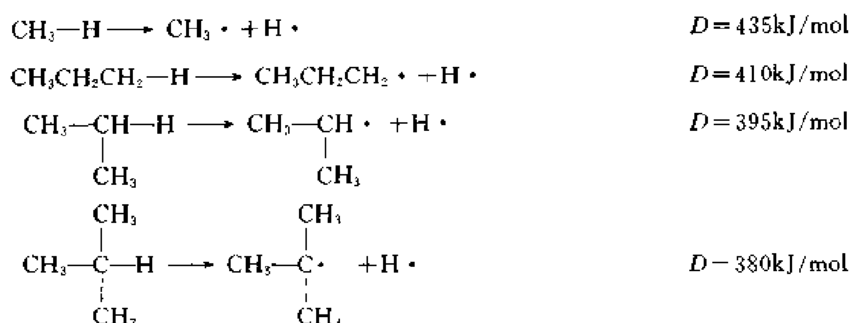
$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R—R$ (6)

从丙烷开始，一氯代产物就不止一种。这是由于分子中不同氢原子被取代的结果。

正丙烷分子中有伯和仲氢原子，异丁烷分子中有伯及叔氢原子。当正丙烷和异丁烷分别与氯自由基反应时，氯自由基可以分别夺取伯、仲、叔氢原子形成伯、仲、叔烷基自由基，进一步可生成不同的一氯代产物。



有关各键的离解能如下所示：



由上列离解能数据可知，形成各种烷基自由基所需能量按 $CH_3\cdot > 1°R\cdot > 2°R\cdot > 3°R\cdot$ 的次序递降。相对于形成各自由基的母体烷烃来说，形成自由基所需能量愈低，意味着这个自由基愈易生成，所含有的能量也愈低，即愈稳定。所以自由基的稳定性次序是 $3°R\cdot > 2°R\cdot > 1°R\cdot > CH_3\cdot$。这个次序和伯、仲、叔氢原子被夺取的容易程度（即活泼性 3°H>2°H>1°H）是一致的。因此，愈稳定的自由基愈易形成。

2.10 烷烃的天然来源

烷烃的天然来源主要来自石油和天然气。从油田开采出来未经加工的石油称为原油，原油一般为褐红色至黑色的粘稠液体，具有特殊气味，相对密度为 0.75～1.0，不溶于水。虽然它的成分复杂，其组成也因产地而异，但主要成分是烃类（烷烃和环烷烃，个别产地还有芳香烃）。原油一般可按沸点的不同分馏成不同的馏分，如汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、凡士林、沥青等石油产品。由于原油的组成不同，对加工产品的需要也不同，所以各地所分馏的石油馏分也不一样，大致情况可见表 2-4。

表 2-4 石油的分馏产物

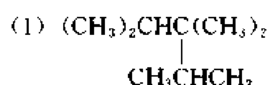
名称		大致组成	沸点范围/℃	用途
石油气		$C_1 \sim C_4$	40 以下	燃料、化工原料
粗汽油	石油醚	$C_5 \sim C_6$	40～60	溶剂
	汽油	$C_7 \sim C_8$	60～205	内燃机燃料、溶剂
	溶剂油	$C_9 \sim C_{11}$	150～200	溶剂（溶解橡胶、油漆等）
煤油	航空煤油	$C_{10} \sim C_{15}$	145～245	喷气式飞机燃料油
	煤油	$C_{11} \sim C_{16}$	160～310	点灯、燃料、工业洗涤油
柴油		$C_{16} \sim C_{18}$	180～350	柴油机燃料
机械油		$C_{16} \sim C_{20}$	350 以上	机械润滑
凡士林		$C_{18} \sim C_{22}$	350 以上	制药、防锈涂料
石蜡		$C_{20} \sim C_{24}$	350 以上	制皂、蜡烛、蜡纸、脂肪酸等
燃料油			350 以上	船用燃料、锅炉燃料
沥青			350 以上	防腐绝缘材料、铺路及建筑材料
石油焦				制电石、碳精棒、用于冶金工业

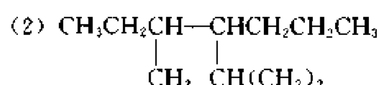
天然气是蕴藏在地层内的可燃气体。根据甲烷含量的不同，天然气可分为两种：一种称为干天然气，含甲烷86%～99%（体积）；另一种称为湿天然气，除含甲烷（60%～70%）外，尚含有一定量的乙烷、丙烷、丁烷等气体。天然气是很好的气体燃料，也是重要的化工原料。

在油井中，除有石油外，还有一种称为油田气的气体开采时随石油逸出，其主要成分也是低级烷烃如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷等。

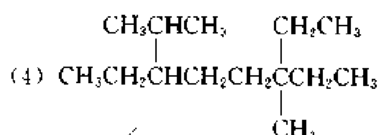
习　题

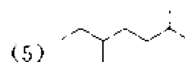
1. 用系统命名法命名下列化合物：

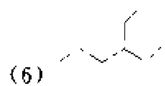
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

2. 试写出下列各化合物的构造式：

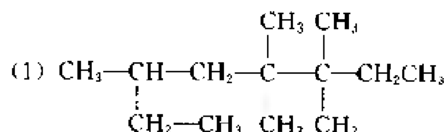
(1) 2,2,3,3-四甲基戊烷　　(2) 2,3-二甲基庚烷

(3) 2,2,4-三甲基戊烷　　(4) 2,4-二甲基-4-乙基庚烷

(5) 2-甲基-3-乙基己烷　　(6) 三乙基甲烷

(7) 甲基乙基异丙基甲烷　　(8) 乙基异丁基叔丁基甲烷

3. 用不同符号标出下列化合物中伯、仲、叔、季碳原子：

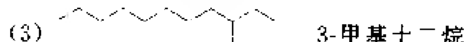
(1) 

(2) 

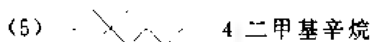
4. 下列各化合物的系统命名对吗？如有错的话，指出错在哪里？试正确命名之。

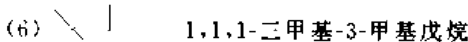
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

5. 不要查表试将下列烃类化合物按沸点降低的次序排列。

(1) 2,3-二甲基戊烷　　(2) 正庚烷　　(3) 2-甲基庚烷

(4) 正戊烷　　(5) 2-甲基己烷

6. 作出下列各化合物位能对旋转角度的曲线，只考虑所列出的键的旋转，并用纽曼投影式表示出能峰、能谷的构象。

(1) 　　(2) 　　(3) 

7. 用纽曼投影式写出 1,2-二溴乙烷最稳定及最不稳定的构象，并写出该构象的名称。

8. 下面各对化合物哪一对是等同的？不等同的异构体属于何种异构体？

(1)　　　(2)

(3)　　　(4)

(5)　　　(6)

9. 某烷烃的相对分子质量为 72，氯化时，(1) 只得一种一氯代产物；(2) 得三种一氯代产物；(3) 得四种一氯代产物；(4) 只有两种二氯衍生物。分别写出这些烷烃的构造式。

10. 哪一种或哪几种相对分子质量为 86 的烷烃有：

(1) 两个一溴代产物　　(2) 三个一溴代产物

(3) 四个一溴代产物　　(4) 五个一溴代产物

11. 举例说明下列名词：

(1) 同系列　　(2) 构造异构体

(3) 构象　　(4) 共价键的均裂

(5) 键离解能　　(6) 自由基、自由基取代反应（链反应）

(7) 反应历程　　(8) 反应热 (ΔH)

12. 反应 $CH_3CH_3+Cl_2 \xrightarrow{\text{热或光}} CH_3CH_2Cl+HCl$ 的历程与甲烷氯代相似。

(1) 写出链引发、链增长、链终止各步的反应式；

(2) 计算链增长一步的 ΔH 值。

13. 一个设想的甲烷氯代反应历程包括下列各步骤：

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3Cl + H\cdot$$
$$H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$$

(1) 计算这些步骤中每一步的 ΔH；

(2) 为什么这个反应历程比在 2.7 节中所述的反应历程可能性小。

14. 试将下列烷基自由基按稳定性大小排列成序。

(1) $\cdot CH_3$　　(2) $CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$

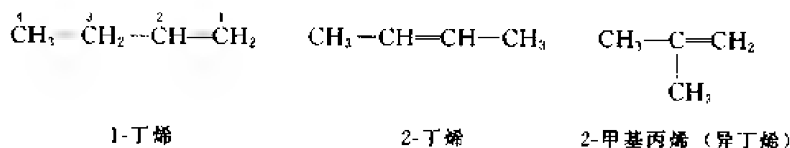
(3) $\cdot CH_2CH_2CH_2CH_3$　　(4) $CH_3-\dot{C}(CH_3)-CH_3$

第三章 烯　　烃

分子中具有一个碳碳双键的开链不饱和烃叫做烯烃。由于分子中具有双键，因此烯烃要比相同碳原子数的烷烃少两个氢原子，烯烃的通式是 C_nH_{2n}。碳碳双键是烯烃的官能团。

3.1　烯烃的构造异构和命名

烯烃的异构现象比烷烃复杂些。乙烯$CH_2{=}CH_2$ 和丙烯 $CH_3{-}CH{=}CH_2$并无异构体，但从丁烯开始，除碳链异构外，碳碳双键位置的不同也可引起同分异构现象，例如丁烯的三个同分异构体为：



1-丁烯　　2-丁烯　　2-甲基丙烯（异丁烯）

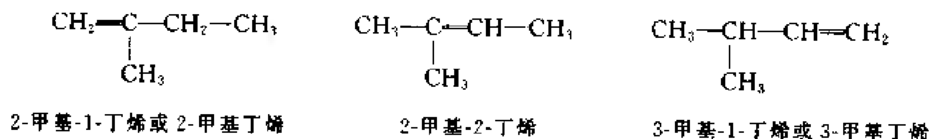
前两者是官能团位置的不同而引起的异构。命名时，在丁烯之前要冠以表示官能团位置的阿拉伯数字（以双键碳原子中编号较小的数字标明）。这个数字应尽可能地小，所以在碳链编号时，必须从靠近双键的一端开始。第三个化合物与前两者具有不同的碳链，应选含有碳碳双键的最长碳链为主链（三个碳原子）。和烷烃的系统命名规则类似，这个化合物命名时应以丙烯为母体，以甲基作为取代基，也就是应命名为 2-甲基丙烯。

碳链不同的异构和官能团位置不同的异构都是构造不同所引起的异构现象[1]。构造异构体的异同，都可以用一般构造式清楚地表示出来，例如戊烯的五个构造异构体，其中两个是直链的戊烯，只是双键的位置不同：



1-戊烯　　2-戊烯

另外三个都是具有支链的甲基丁烯，它们的区别也在于双键位置的不同。

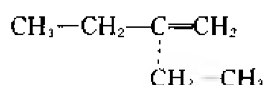


2-甲基-1-丁烯或 2-甲基丁烯　　2-甲基-2-丁烯　　3-甲基-1-丁烯或 3-甲基丁烯

上述命名中，如双键位置在第一个碳，则在不引起误会的情况下阿拉伯数字"1"可以省略。换言之，在命名中如果未标出双键位置的数字，即系指双键的位置在第一个碳上。简单的烯烃也可以用衍生命名法来命名，即以乙烯作为母体，把一般烯烃都看作是乙烯的烷基衍生物。例如：

---

[1] 碳链不同的构造异构体又叫做骨架异构体 (skeletal isomer)。由于官能团位置不同而致的构造异构体又叫做位置异构体 (positional isomer)。



2-乙基丁烯(系统命名法)

1,1-二乙基乙烯(衍生命名法)

碳原子数在 10 以上的烯烃，命名时在烯之前还需加个“碳”字，例如十一碳烯，即表示双键在第一碳上的具有十一个碳原子直链的烯烃。

3.2 烯烃的结构

碳碳双键是烯烃的官能团，也是烯烃的结构特征。现以乙烯为例来说明碳碳双键的结构。

3.2.1 乙烯的结构

物理方法证明，乙烯分子的所有碳原子和氢原子都分布在同一平面上，如图 3-1 所示。

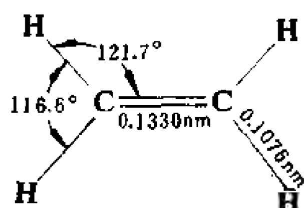
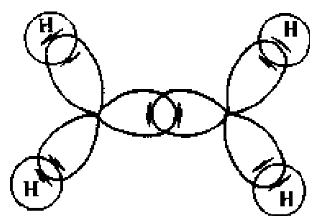
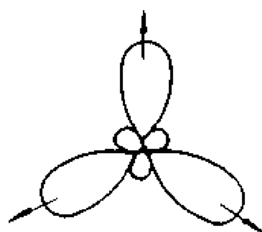


图 3-1 乙烯的结构

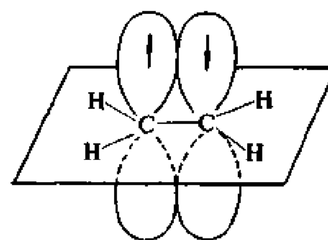
乙烯的每个碳原子都只和其他三个原子相连接，因此每个碳原子都只需要用三个价电子去构成 σ 键。在这种情况下碳原子的价电子并不是像烷烃中那样进行 sp^3 杂化，而是进行了由一个 s 轨道和两个 p 轨道参加的 sp^2 杂化，其结果形成了处于同一平面上的三个 sp^2 杂化轨道。这三个杂化轨道的对称轴是以碳原子为中心、分别指向正三角形的三个顶点，也即它们对称地分布在碳原子的周围，相互之间构成了三个接近 120°的夹角。这种排布方式常称为三角形模型。这样，乙烯分子的两个碳原子各以两个 sp^2 杂化轨道与两个氢原子的 s 轨道交盖形成两个 σ 键，两个碳原子之间又各以一个 sp^2 杂化轨道相互交盖形成一个 σ 键。这五个 σ 键的对称轴都在同一平面上。每个碳原子上还各有一个未参加杂化的 p 轨道，它们的对称轴垂直于乙烯分子所在的平面，所以它们是相互平行的，它们以侧面相互交盖而形成了另一种键，叫做 π 键。这种键和 σ 键不同，它没有轴对称，不能自由旋转。



乙烯分子中由 sp^2 杂化轨道交盖所形成的五个 σ 键



三个 sp^2 杂化轨道在平面上的分布



乙烯分子中由 p 轨道交盖所形成的 π 键

图 3-2 乙烯的 σ 键和 π 键

按照分子轨道理论，两个原子轨道可以通过线性组合而形成两个分子轨道，其中一个分子轨道的能量比原来的原子轨道能量低，叫做成键轨道；另一个分子轨道的能量比原来原子轨道

的能量高，叫做反键轨道。例如，乙烯的两个碳原子的各一 sp^2 杂化轨道可以组成两个分子轨道，一个是 σ 成键轨道，一个是 σ^* 反键轨道。当两个 sp^2 杂化轨道上的电子处在 σ 成键轨道时，加强了碳原子间的引力，形成了碳碳间的 σ 键而使能量降低。乙烯分子中的两个 p 轨道也可线性组合而形成两个分子轨道，一个是 π 成键轨道，另一个是 π^* 反键轨道。这里，π 成键轨道的形成意味着两个平行 p 轨道侧面的交盖，使两个碳原子之间的电子云密度有所加强；而 π^* 反键轨道意味着在两个碳原子之间有一个节面[1] 形成，因此两个碳原子之间的电子云密度减弱，这样使两个碳原子之间的斥力反而增加。乙烯分子只有两个 p 电子，在基态时，这两个 p 电子处在 π 成键轨道上，使得两个碳原子之间引力增加形成了碳碳之间的 π 键，从而使体系能量降低。组成 σ 键的电子称为 σ 电子。组成 π 键的电子称为 π 电子。

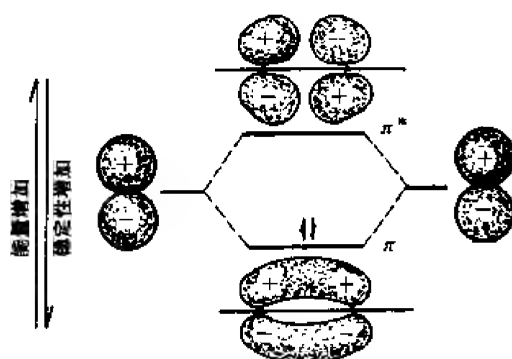
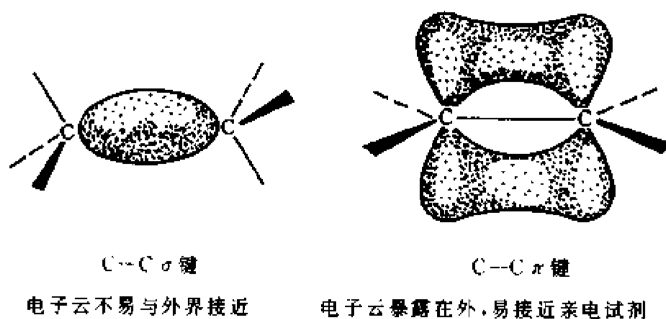


图 3-3 乙烯分子的成键轨道 π 和反键轨道 π^* 形成示意图

和 σ 键的电子云分布情况不一样，π 键电子云是对称地分布于分子平面的上方和下方。图 3-4 表示两个碳原子之间 σ 键和 π 键的电子云分布的不同。σ 键电子云集中在两原子核之间，因而不易与外界试剂相接近。双键是由四个电子组成的，相对单键来说，电子云密度更大，且构成 π 键的电子云都暴露在乙烯分子所在平面的上方和下方，因此外界试剂，特别是具有亲电性的试剂更易和 π 键接近，这就决定了碳碳双键的亲核性。



C—C σ 键　　　　C—C π 键

电子云不易与外界接近　　　　电子云暴露在外，易接近亲电试剂

图 3-4 碳碳单键和双键电子云分布的比较

π 键电子云没有轴对称，碳碳之间的相互旋转必然会破坏 p 轨道的重叠而导致 π 键的破裂。由于 π 键不能自由旋转，所以以碳碳双键相连结的两原子也不能自由旋转。

---

[1] 节面是波函数等于零的面，通过此面时，波函数即改变其数学符号。所以，在节面上电子云密度为零。

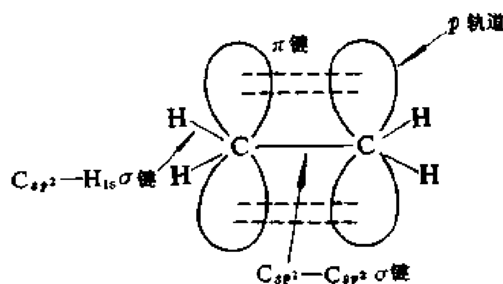


图 3-5 乙烯分子中π键形成示意图

由于乙烯碳原子有两个 sp^2 杂化轨道是和两个氢原子的 s 轨道成键（C—H σ 键），而另一个 sp^2 杂化轨道是与另一碳原子的 sp^2 杂化轨道成键（C—C σ 键），三个 σ 键不全相等。此外还有碳碳 π 键的存在，所以同一碳原子的三个键角也并不完全相等。键角H-C-C为 121.7°，键角H-C-H为 116.6°。

其他烯烃分子中，碳碳双键的状态基本上与乙烯中的双键相同。它们都是由一个 σ 键和一个 π 键所组成的。由于碳碳之间存在着两个键，所以碳碳双键的键长（0.133nm）较碳碳单键（0.154nm）为短。π 键是由两个 p 轨道侧面交盖而成的，和 σ 键相比，重叠程度较小，因此 π 键较 σ 键为弱，较易断裂。断裂乙烷的碳碳 σ 键需要能量 347kJ/mol，而断裂碳碳双键则需能量 611kJ/mol，这说明了碳碳 π 键断裂时只需 611－347＝264kJ/mol 能量。此外，由于 π 键电子云暴露在分子平面的上方和下方，容易受到外界的影响，特别是容易被亲电试剂进攻而发生反应，因此 π 键的存在使烯烃具有较大的反应活泼性。

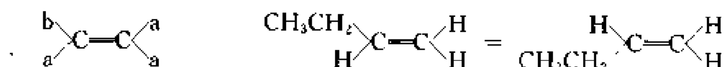
3.2.2 顺反异构现象

由于双键不能自由旋转，也由于双键两端碳原子连接的四个原子是处在同一平面上的，因此，当双键的两个碳原子各连接不同的原子或基团时，就有可能生成两种不同的异构体。

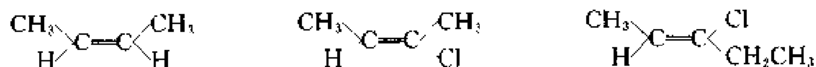


如上式所示，两个相同基团处于双键同侧的叫做顺式，反之叫做反式。这种由于双键的碳原子上连接不同基团而形成的异构现象叫做顺反异构现象，形成的同分异构体叫做顺反异构体。顺反异构体的分子构造是相同的，即分子中各原子的连接次序是相同的，但分子中各原子在空间的排列方式（即构型）是不同的。由不同的空间排列方式引起的异构现象又叫做立体异构现象，顺反异构现象是立体异构现象的一种。

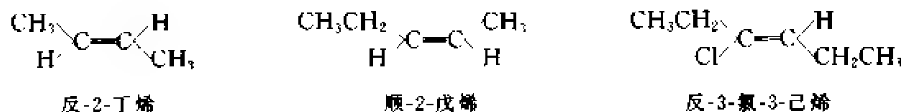
并不是所有烯烃都有顺反异构。只要有一个双键碳原子所连接的两个取代基是相同的，就没有顺反异构。例如 1-丁烯只有一种空间排列方式：



反之，当双键的两个碳原子各连接两个不同基团时，就有顺反异构现象。下列化合物都有顺反异构体存在。



一般在顺反异构体名词之前加一个“顺-”(cis-)或“反-”(trans-)来表示顺反异构体的构型。例如：



3.3 *E-Z* 标记法——次序规则

在双键的碳原子上连接的四个取代基团中，有两个是相同的基团（如上述例子中的—H、—CH_3、—CH_2CH_3 等)，一般顺反的命名不会混淆。但是，如果顺反异构体的双键碳原子上没有相同的基团，这时顺反的命名就会发生困难，例如下列两个异构体，以顺式或反式来命名都不太恰当。

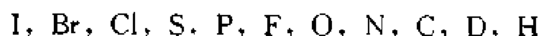


为了解决这个问题，IUPAC 命名法规定了用 (*E*) 和 (*Z*) 两个字母分别标记顺反异构体的方法。这就是 *E-Z* 标记法。*E* 是德语 Entgegen 的第一个字母，是“相反”的意思。*Z* 是德语 Zusammen 的第一个字母，是“共同”的意思。这个命名法是以比较各取代基团的先后次序来区别顺反异构体的，而这种先后次序是由一定的“次序规则”规定的。设 a、a′、b、b′为烯烃双键碳原子上所连的四个取代基团，分别比较同一碳上的两个取代基团的先后次序（即 a 和 a′比较，b 和 b′比较)。如果 a 的次序在 a′之前，b 的次序在 b′之前（也常表示为 a>a′，b>b′)，则下列结构式中，(Ⅰ) 为 *Z* 构型，因为两个次序在前的取代基团 (a 和 b) 位在双键的同侧；(Ⅱ) 为 *E* 构型，因为两个次序在前的取代基团 (a 和 b) 在双键的异侧。



次序规则主要包括以下内容：

(1) 取代基团的先后次序，原则上由基团中各原子的原子序数，首先是由和双键碳原子直接相连原子的原子序数所决定。取代基团中常见的各个原子，按原子序数递减次序排列如下式所示。



按此规定，在取代基团—CH_3、—H、—Br、—OH、—NH_2 之中，先后次序应为：



(2) 取代基团中，如果和双键碳原子直接相连的第一原子相同，则还须比较其以后原子的原子序数。例如，—CH_3 和 —CH_2CH_3 比较，第一原子都是碳，就须再比较以后原子。在—CH_3 中，和第一碳原子相连的三个原子是 H、H、H；而在 —CH_2CH_3 中，与第一碳原子相连的是 C、

H、H，其中有一个碳原子，由于碳的原子序数大于氢，所以$—CH_2CH_3$的次序应在$—CH_3$之前。

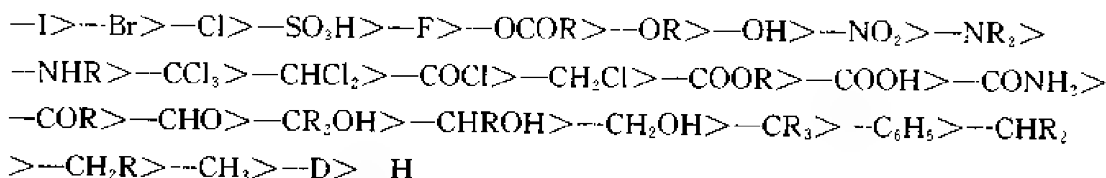
又如 $—\underset{}{\overset{CH_3}{CH}}—CH_3$ 与$—CH_2CH_3$相比较，第一原子都是碳，与第一原子相连的原子，前者为C、C、H，后者为C、H、H，前者多一个碳，所以 $—\overset{CH_3}{CH}—CH_3$ 优先于$—CH_2CH_3$。

(3) 当取代基团为不饱和基团时，应把双键或叁键原子看作是它以单键和多个原子相连接。例如：



按此，—C≡CH 中和第一碳原子相连的有三个碳（C、C、C），而 —CH═CH₂ 中和第一碳原子相连的只有两个碳（C、C、H），所以 —C≡CH 应优先于 —CH═CH₂ 。

根据以上规则，常见的取代基团可排列成下列先后次序：


$—I>—Br>—Cl>—SO_3H>—F>—OCOR>—OR>—OH>—NO_2>—NR_2>$
$—NHR>—CCl_3>—CHCl_2>—COCl>—CH_2Cl>—COOR>—COOH>—CONH_2>$
$—COR>—CHO>—CR_2OH>—CHROH>—CH_2OH>—CR_3>—C_6H_5>—CHR_2$
$>—CH_2R>—CH_3>—D>$ H

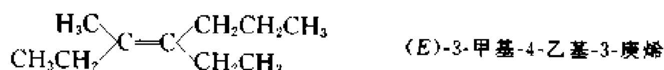
按照*E-Z*标记法、顺反异构体的命名应如下例所示。

例 1.



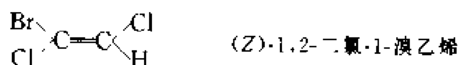
按次序规则：$—Br>—CH_3$，$—Cl>—H$；—Br 和—Cl 在双键的同侧，故为 *Z* 构型。

例 2.



按次序规则：$—CH_2CH_3>—CH_3$，　$CH_2CH_2CH_3>—CH_2CH_3$；次序在前的两个基团在双键的异侧，所以是 *E* 构型。按顺反命名法，两个相同的$—CH_2CH_3$基团在双键的同侧，此化合物应命名为顺式。但按 *E-Z* 标记法，这两个$—CH_2CH_3$基团的次序却是不同的，一个在先，另一个在后，次序在前的两个基团不在双键的同侧。

例 3.



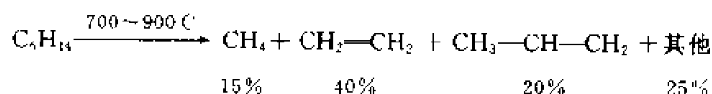
按次序规则：—Br>—Cl，—Cl>—H；次序在前的—Br 和—Cl 在双键的同侧，所以是 *Z* 构型。但按顺反命名法，两个相同的基团（—Cl）不在同侧，故应命名为反式。

由上例可见，顺式不一定是 *Z* 构型，反式也不一定是 *E* 构型。

3.4 烯烃的来源和制法

3.4.1 烯烃的工业来源和制法

乙烯、丙烯和丁烯等低级烯烃都是化学工业的重要原料。过去它们主要是从石油炼制过程中产生的炼厂气和热裂气中分离得到，随着石油化学工业迅速的发展，现在低级烯烃主要是通过石油的各种馏分裂解和原油直接裂解获得。例如：

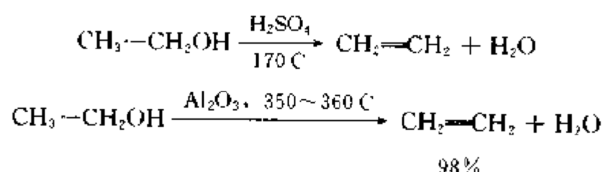


原料不同或裂解条件不同（热裂解或催化裂解，以及裂解温度和催化剂的不同等），得到各种烯烃的比例也不同。石油化工是指以石油裂解获得烯烃，然后进一步以烯烃为原料制造各种化工产品的工业。石油化工企业的规模也以乙烯的产量来衡量，例如我国近年建立的多套30万吨乙烯装置，都具有较大规模。

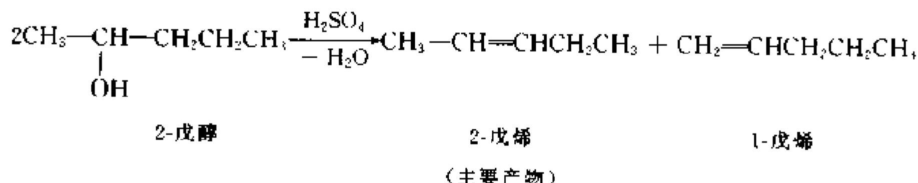
3.4.2 烯烃的实验室制法

由醇脱水或卤烃脱卤化氢是在有机化合物分子中引入双键的常用方法，也是实验室制备烯烃的一般方法。

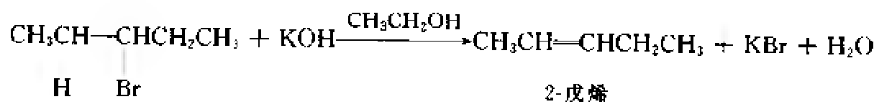
（1）醇脱水　醇容易在浓硫酸或氧化铝催化下脱水而得烯烃（见10.4.4）。例如：



又如：



（2）卤烷脱卤化氢　此反应一般在乙醇溶液内进行。在强碱（常用氢氧化钾或氢氧化钠）存在下，卤烷脱去一分子卤化氢而得烯烃（见9.1.4）。例如：



3.5 烯烃的物理性质

烯烃在常温常压下的状态以及其沸点、熔点等都和烷烃相似。含2～4个碳原子的烯烃为气体，含5～18个碳原子的烯烃为液体。末端烯烃（即双键位在链端的烯烃，又称α-烯烃）的沸点和双键位在碳链中间的异构体相比较，前者低一些。直链烯烃的沸点和带有支链的异构体相比较，前者略高一些。但这些差别都不大，一般只是几摄氏度的差别。顺式异构体一般都具有比反式异构体较高的沸点和较低的熔点。烯烃的相对密度都小于1。烯烃几乎不溶于水，但可溶于非极性溶剂，如戊烷、四氯化碳和乙醚等。表3-1列出一些烯烃的物理常数。

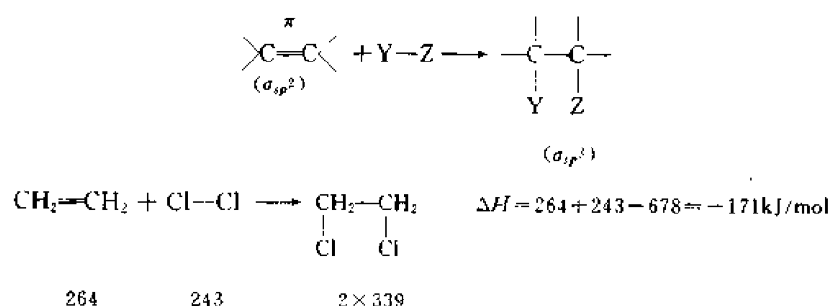
表 3-1 烯烃的物理常数

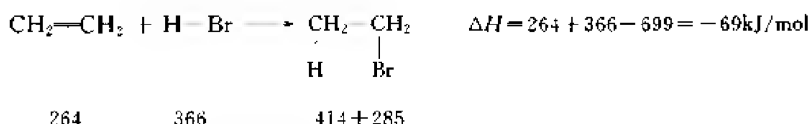
名　称	构 造 式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度
乙烯	$CH_2{=}CH_2$	−169.1	−103.7	
丙烯	$CH_2{=}CHCH_3$	−185.2	−47.4	
1-丁烯	$CH_2{=}CHCH_2CH_3$	−184.3	−6.3	
反-2-丁烯	反-$CH_3CH{=}CHCH_3$	−106.5	0.9	0.6042
顺-2-丁烯	顺-$CH_3CH{=}CHCH_3$	−138.9	3.7	0.6213
异丁烯	$CH_2{=}C(CH_3)_2$	−140.3	−6.9	0.5942
1-戊烯	$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$	−138.0	30.0	0.6405
反-2-戊烯	反-$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$	−136.0	36.4	0.6482
顺-2-戊烯	顺-$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$	−151.4	36.9	0.6556
2-甲基-1-丁烯	$H_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_3$	−137.6	31.1	0.6504
3-甲基-1-丁烯	$H_2C{=}CHCH(CH_3)_2$	−168.5	20.7	0.6272
2-甲基-2-丁烯	$(CH_3)_2C{=}CHCH_3$	−133.8	38.5	0.6623
1-己烯	$H_2C{=}CH(CH_2)_3CH_3$	139.8	63.3	0.6731
2,3-二甲基-2-丁烯	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	−74.3	73.2	0.7080
1-庚烯	$H_2C{=}CH(CH_2)_4CH_3$	−119.0	93.6	0.6970
1-辛烯	$H_2C{=}CH(CH_2)_5CH_3$	−101.7	121.3	0.7149
1-壬烯	$H_2C{=}CH(CH_2)_6CH_3$		146.0	0.7300
1-癸烯	$H_2C{=}CH(CH_2)_7CH_3$	−66.3	170.5	0.7408

3.6 烯烃的化学性质

碳碳双键的存在使烯烃具有很大的化学活泼性。碳碳双键是烯烃的官能团，大部分烯烃的化学反应都发生在双键上。此外，α 碳原子（和双键碳直接相连的碳原子）上的氢原子（又称 α 氢原子）也容易发生被取代的反应，这也是由于双键的存在而引起的。

碳碳双键的键能是611kJ/mol，它比一般的碳碳单键的键能347kJ/mol要高264kJ/mol。因为碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键所组成的，所以，可以认为 611−347=264kJ/mol 是碳碳双键中的第二个键（即 π 键）的键能。它比双键的第一个键（σ 键）要弱，所以 π 键的断裂只需要较低的能量。烯烃在起化学反应时往往随着 π 键的断裂又形成两个新的 σ 键，即能在双键碳上各加上一个原子或基团，这就是烯烃的加成反应。由于两个 σ 键生成而放出的能量大于一个 π 键断裂所吸收的能量，所以加成反应往往是个放热反应。例如：

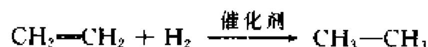




因为加成反应往往是放热反应，而且许多加成反应只需要较低的活化能，所以烯烃容易发生加成反应，这是烯烃的一个特征反应。

3.6.1 催化加氢

烯烃在铂、钯或镍等金属催化剂的存在下，可以与氢加成而生成烷烃。



这种加氢反应是在催化剂表面进行的。催化剂能化学吸附氢气和烯烃，在金属表面可能先形成了金属的氢化物以及金属与烯烃结合的络合物。然后在金属表面上金属氢化物的一个氢原子和双键碳原子先结合，得到的中间体再与另一金属氢化物的氢原子生成烷烃。最后烷烃脱离催化剂表面。下面是乙烯催化加氢反应过程的示意图。

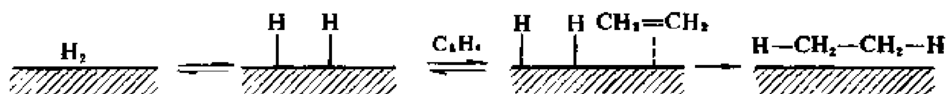


图 3-6 乙烯催化加氢示意图

进行催化加氢时，常将烯烃先溶于适当的溶剂（如乙醇、乙酸等），然后和催化剂一起在搅拌下通入氢气。在实验室中当使用高效的催化剂时，反应基本上可在常温常压下进行。在工业上，使用的催化剂往往活性较低，加氢反应常在高温（200～300℃）和加压下进行。

加氢催化剂一般都制备成高度分散的粉末状以增加其表面积，有的（如钯催化剂）还常常以附着于活性炭等载体[1]的形式使用。而镍催化剂则常制成雷内镍[2]的形式。烯烃催化加氢可以得到烷烃，而且由于这个反应是定量进行的，所以，可以根据氢气的吸收量的计算来分析试样中烯烃的含量或测定烯烃分子中双键的数目。大部分催化加氢都是顺式加成，即新的碳氢σ键都形成于双键的同一侧。这一事实也说明了加氢反应中加氢这一步很可能是在催化剂的表面（即烯烃π键和金属表面络合的一侧）进行的。

烯烃的加氢反应是个放热反应。这是因为反应过程中新形成的两个C—Hσ键放出的能量大于断裂一个π键和一个H—Hσ键所需的能量。每一摩尔烯烃催化加氢放出的能量叫做氢化热，它的具体数值随烯烃结构的不同而有所变化，例如乙烯的氢化热为137kJ/mol，而乙烯的四个氢原子都被甲基取代后的2,3-二甲基-2-丁烯 $CH_3—\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_3$ 的氢化热只有111kJ/mol。氢化

[1] 为了增大催化剂和反应气体的接触面积，使催化剂充分发挥作用，可以把催化剂分散附着于惰性的多孔性物质上。多孔性物质具有很大的表面积，可以吸附大量催化剂，增加了催化剂的有效分散性。这种吸附催化剂的多孔性物质就叫做催化剂的载体。载体的存在往往也增加使用时的催化剂的机械硬度和耐热性，提高催化剂的使用效果。

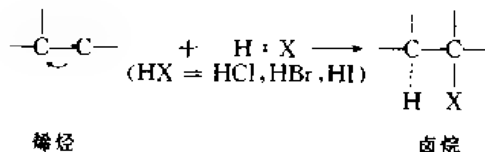
[2] 雷内镍又名骨架镍，是雷内（M. Raney）首先制成的一种高效镍催化剂。它是以氢氧化钠溶液处理镍铝合金，溶去铝之后而得具有高度分散性和很大表面积的灰黑色粉末或海绵状物。由于其干燥时在空气中能自燃，一般贮存在无水乙醇中。

热的大小反映了烯烃分子结构的稳定性（氢化热越小表示分子越稳定），所以由氢化热数值的比较可以用来探讨不同烯烃的稳定性（见4.6）。

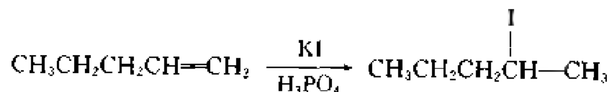
3.6.2 亲电加成反应

烯烃具有双键，在分子平面双键位置的上方和下方都有较大的π电子云。碳原子核对π电子云的束缚较小，所以π电子云容易流动，容易极化，因而使烯烃具有供电性能（亲核性能），容易受到带正电或带部分正电荷的亲电性质点（分子或离子）的攻击而发生反应。在反应中，具有亲电性能的试剂叫做亲电试剂。由亲电试剂的作用而引起的加成反应叫做亲电加成反应。

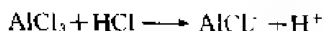
(1) 与卤化氢的加成　烯烃可与卤化氢在双键处发生加成作用，生成相应的卤烷。



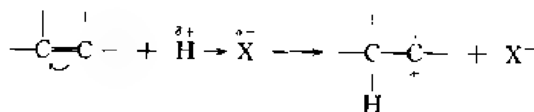
将干燥的卤化氢气体直接通入烯烃，即可使此加成反应进行。有时也可在具有适度极性的溶剂如醋酸中进行，因为极性的卤化氢和非极性的烯烃都可溶于这些溶剂。和碘化氢的加成也可使用能在反应过程中生成的碘化氢，例如磷酸与碘化钾的混合物一起和烯烃作用，碘化氢一生成就立即和烯烃加成。



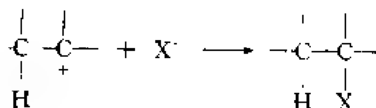
工业上氯乙烷的生产是用乙烯和氯化氢在氯乙烷溶液中，在催化剂无水氯化铝的存在下进行的。氯化铝起了促进氯化氢离解的作用，因而加速了此反应的进行。



烯烃和卤化氢（以及其他酸性试剂H_2SO_4、H_3O^+等，见后）的加成反应历程包括两个步骤。第一步是烯烃分子受HX的影响，π电子云偏移而极化，使一个双键碳原子上带有部分负电荷，更易于受极化分子HX的带正电部分（$\overset{\delta+}{H}\rightarrow\overset{\delta-}{X}$）或质子$H^+$的攻击，结果生成了带正电的中间体碳正离子和HX的共轭碱X^-。



第二步是碳正离子迅速与X^-结合生成卤烷。



第一步反应是由亲电试剂的攻击而发生的，所以与HX的加成反应叫做亲电加成反应。第一步的反应速度慢，加成反应的速度取决于第一步反应的快慢。

图3-7为异丁烯和HBr亲电加成的反应过程。图3-8表示反应过程中能量的变化和中间体碳正离子的生成。从图中可以看出，需要较多的活化能才能达到过渡态，然后再生成碳正离子。

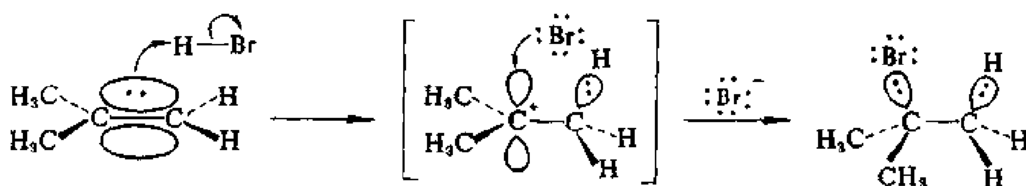


图 3-7 异丁烯和 HBr 的亲电加成

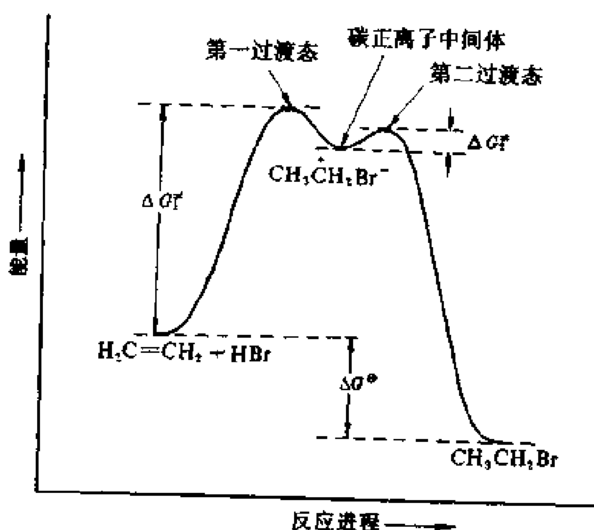
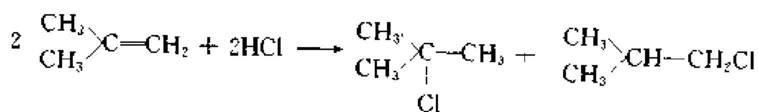


图 3-8 乙烯和 HBr 反应过程及能量变化

碳正离子的结构和稳定性——马尔科夫尼科夫规律 两个双键碳原子上的取代基不相同（即不相对称）的烯烃叫做不对称烯烃。当卤化氢与不对称烯烃加成时，可以得到两种不同产物，但往往其中之一为主要产物。



在上例中主要生成（Ⅰ）式，即加成时以氢原子加到含氢较多的双键碳原子上，而卤原子加在含氢较少或不含氢的双键碳原子上的那种产物为主。这是一个在 1869 年就发现的经验规律，叫做马尔科夫尼科夫规律。要说明为什么会有这个规律，还得首先讨论反应过程中碳正离子的结构和稳定性问题。在碳正离子的形成过程中，烯烃分子的一个碳原子的价电子状态由原来的 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化，而另一个带正电的碳原子，它的价电子状态仍然是 sp^2 杂化，它仍具有一个 p 轨道，只是缺电子而已，所以也叫做空 p 轨道，带正电的碳原子和它相连的三个原子都排布在一个平面上（见图 3-9）。

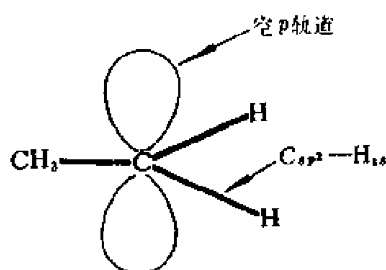
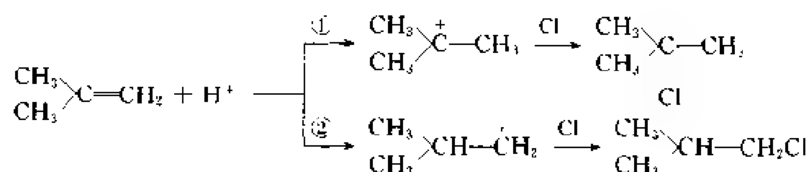


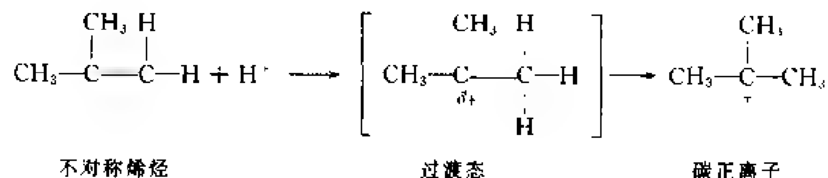
图 3-9 乙基碳正离子的空 p 轨道

不对称烯烃和质子的加成，可以有两种不同方式，也即质子和不同的双键碳原子相结合，形成不同的碳正离子，然后碳正离子再和卤素原子结合，得到两种加成产物。



第一步加成究竟采取哪种途径取决于生成碳正离子的难易程度（活化能大小）和稳定性（能量高低）。实际上碳正离子的稳定性越大，也越容易生成，所以，可以只从碳正离子的稳定性来判断反应采取哪条途径。在上述反应中，途径①形成的是正碳原子连有三个甲基的叔碳正离子，途径②形成的是正碳原子连有一个异丙基而仍连有两个氢原子的伯碳正离子。

碳正离子是活性中间体，在形成时必须要通过一个能量更高的过渡态，如下式所示：



碳正离子形成的难易及其稳定性和能量的关系可以在图 3-10 的反应进程图中表示出来。

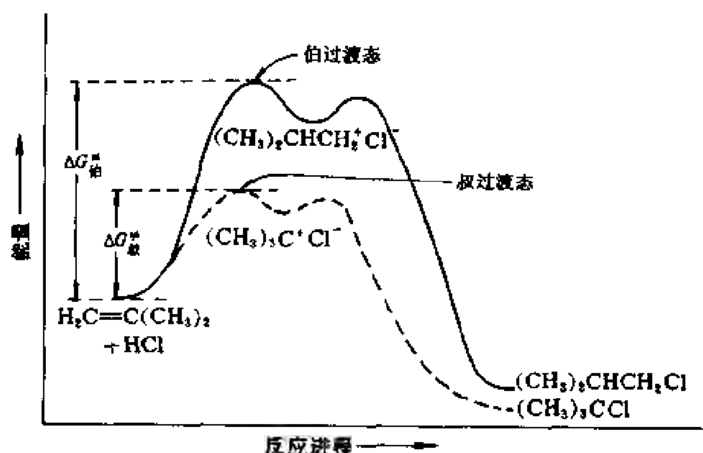
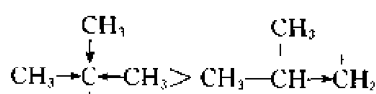
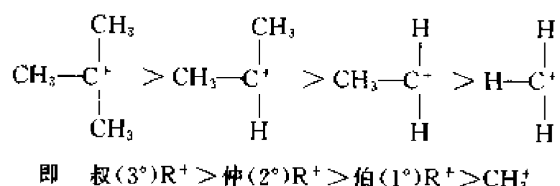


图 3-10 碳正离子生成难易和稳定性的比较

和 sp^2 杂化碳原子相连的甲基及其他烷基都有给电子性或供电性[1]（和相连的氢原子相比较）。这是分子内各原子间静电的诱导作用而形成电子云偏移的结果，电子云偏移往往使共价键的极性也发生变化。这种因某一原子或基团的电负性而引起电子云沿着键链向某一方向移动的效应叫做诱导效应（参见 13.4.2）。由于诱导效应，也由于超共轭效应（见 4-7），三个甲基都将电子云推向正碳原子，就减低了正碳原子的正电性，或者说，它的正电荷并不是集中在正碳原子上，而是分散到三个甲基上。按照静电学，一个带电体系的稳定性决定于其电荷的分布情况，电荷愈分散，体系愈稳定。和此相比，由另一途径生成的伯碳正离子，它的使正电荷分散的因素就不如叔碳正离子有利。这里的伯碳正离子，只有一个给电子性的异丙基与正碳原子相连，显然它的稳定性不如叔碳正离子。所以加成主要采取途径①，先生成叔碳正离子。最后产物以叔丁基氯为主。



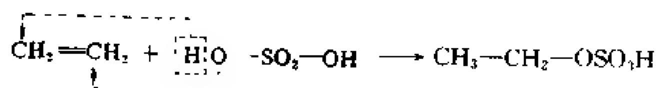
比较伯、仲、叔碳正离子和甲基碳正离子的构造式可以看出，带正电的碳原子上取代基愈多，正电荷愈是分散，因而也愈稳定。因此它们的稳定性应如下式所示：



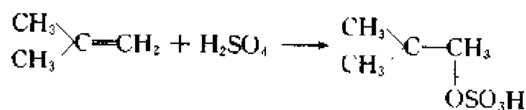
即　叔(3°)R^+ > 仲(2°)R^+ > 伯(1°)R^+ > CH_3^+

由此可见，当 HX 和烯烃加成时，根据马尔科夫尼科夫规律，H^+ 总是加在具有更少烷基取代的双键碳原子上，而 X^- 总是加在有更多烷基取代的双键碳原子上，这是生成更稳定的活性中间体碳正离子的需要。

（2）与 H_2SO_4 的加成　烯烃可与浓硫酸反应，生成烷基硫酸（也叫做酸性硫酸酯）。



反应历程与 HX 的加成一样，第一步是乙烯与质子的加成，生成碳正离子，然后碳正离子再和硫酸氢根结合。不对称烯烃与硫酸的加成，也符合马尔科夫尼科夫规律。



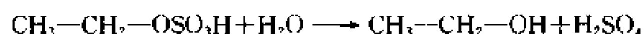
叔丁基硫酸

由于异丁烯与质子加成所形成的是比较稳定的叔丁基正离子，所以这个反应比较容易进行。63%的浓硫酸就可以和异丁烯发生作用，而丙烯则需要 80%的浓硫酸，乙烯则需要 98%的加热浓硫

[1] 严格地说，应是 sp^2 杂化碳原子对电子具有更强的引力而使甲基碳上的电子向它转移。和 sp^3 杂化轨道相比，sp^2 轨道具有更多的 s 成分，所以可使共价键的电子云更趋近于 sp^2 杂化碳原子的原子核。

酸才能发生加成反应。

烷基硫酸和水共热，则水解而得到醇。

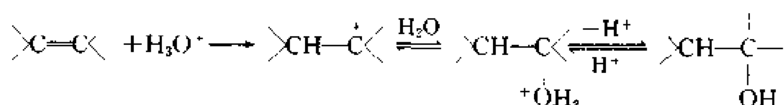


$$CH_3-CH_2-OSO_3H+H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2-OH+H_2SO_4$$

通过加成和水解两个反应，结果是烯烃分子中加了一分子水，所以这又叫做烯烃的间接水合，工业上可利用来制备醇类。

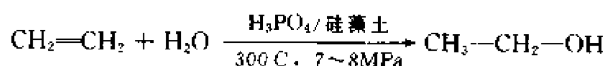
烯烃和硫酸的加成也常用来使烯烃和烷烃分离。由石油工业得到的烷烃中常杂有烯烃。如果使它们通过硫酸，烯烃即被硫酸吸收而生成可溶于硫酸的烷基硫酸，烷烃不溶于硫酸，这就可以把它们分离。

(3) 与水的加成　在一般情况下，由于水中质子浓度太低，水不能和烯烃直接加成。但在酸的催化下，例如在硫酸或磷酸存在时，水也可以和烯烃加成而得醇。



在实际反应过程中，第一步生成的碳正离子也可以和水溶液中其他物质（如硫酸氢根等）起作用，生成不少副产物。所以这个方法缺乏制备醇的工业价值。

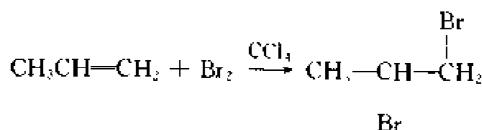
工业上乙烯也可以直接水合。乙烯在高温高压下，以载于硅藻土上的磷酸为催化剂，与过量的水蒸气作用，即可以发生直接加水而得乙醇。



$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[300^\circ C,\ 7\sim 8MPa]{H_3PO_4/\text{硅藻土}} CH_3-CH_2-OH$$

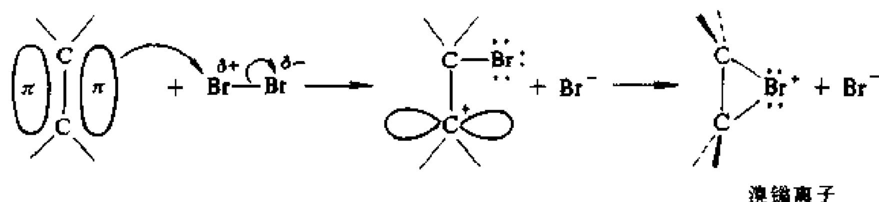
(4) 与卤素的加成　烯烃容易与氯或溴发生加成反应。碘一般不与烯烃发生反应。氟与烯烃的反应太剧烈，往往得到碳链断裂的各种产物，无实用意义。

烯烃与溴的作用，通常以四氯化碳为溶剂，在室温下即可发生反应。溴的四氯化碳溶液原来是黄色的，它和烯烃加成形成二溴化物后，即转变为无色。这个褪色反应非常迅速，容易观察，它是验证碳碳双键是否存在的一个特征反应。

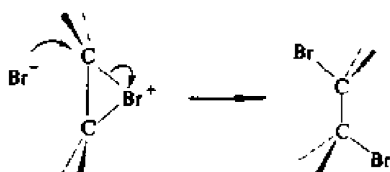


烯烃和卤素的加成也是亲电加成反应，但进一步的研究发现，两个卤素原子是分别在双键平面的两边加上去的，即得到的是反式加成产物。烯烃与卤素的加成是卤素分子的正电部分攻击烯烃而开始的。由于 π 键的存在，烯烃具有供电性，当溴分子接近烯烃分子时，由于烯烃 π 电子的影响，使溴分子发生了极化，即一个溴原子带有部分正电荷，而另一个溴原子则带有部分负电荷。溴的带正电荷部分进一步接近烯烃时，溴的极化程度加深，结果溴分子发生了不均等的异裂，带正电荷的溴原子就和烯烃的一对 π 电子结合成 σ 单键而成为一个碳正离子，另一个溴原子则成为带负电的溴离子而离去。

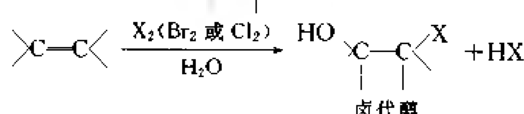
形成的碳正离子既有缺电子因而带正电的碳原子，但另一碳上又有具有未共用电子对的溴原子，带正电的碳原子有亲电性，而这里的溴原子有亲核性，它们有可能相互结合而生成环状的溴鎓离子。



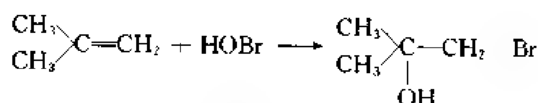
环状离子的存在，使第二步溴负离子只能从环的反面和碳相结合，这就导致生成反式加成物。



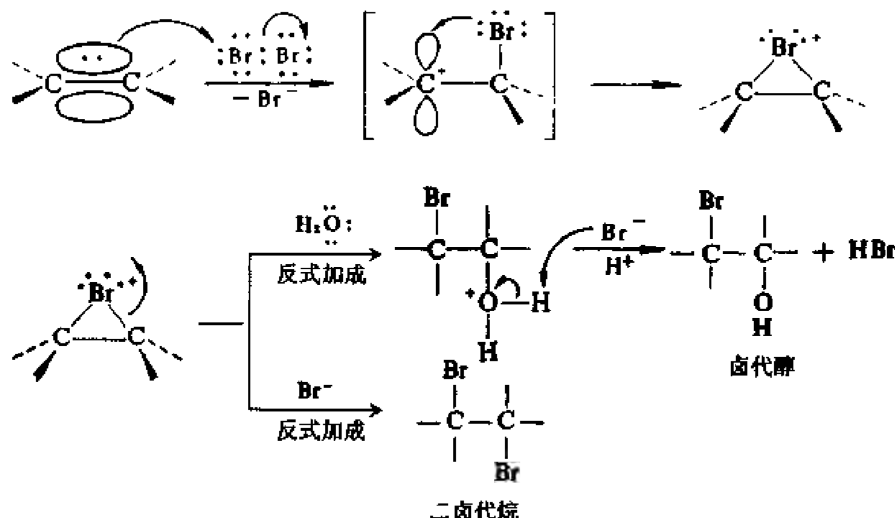
(5) 与 HO—Br 或 HO—Cl 的加成　烯烃和卤素（溴或氯）在水溶液中可起加成反应，生成卤代醇，同时也有相当多的二卤化物 X—C—C—X 生成。



这个加成反应的结果是双键上加上了一分子次溴酸或次氯酸，所以有时也叫做和次卤酸的加成，但实际上反应只是烯烃和卤素在水溶液中进行的结果。这个反应也是一个亲电加成反应。反应的第一步不是质子的加成，而是卤素正离子的加成。所以当不对称烯烃发生“次卤酸加成”时，按照马尔科夫尼科夫规律，带正电的卤素应加到连有较多氢原子的双键碳上，羟基则加在连有较少氢原子的双键碳上。

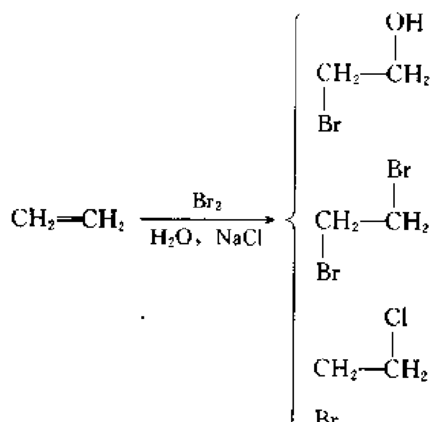


反应历程可以用下面的式子来说明。第一步反应是溴和烯烃双键结合为溴鎓离子；第二步反应是水分子或溴负离子的反式加成。



和 HO—X 的加成，不仅是烯烃，也是其他含有双键的有机化合物分子中同时引入卤素和羟基官能团的普遍方法。对于不溶于水的烯烃或其他有机化合物来说，这个加成反应需在某些具有极性的有机溶剂的水溶液中进行，可以便于它们的溶解和反应[①]。

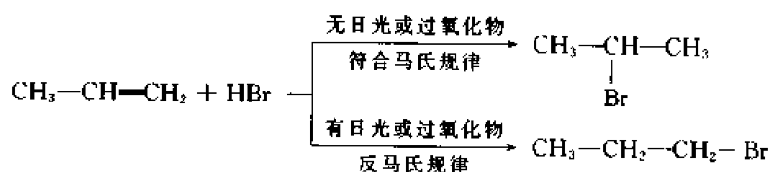
烯烃和溴在有机溶剂中可发生溴的加成，和溴在有水存在的有机溶剂中，则发生 HO—Br 的加成，但得到的产物除溴代醇外，还有二溴代物。如果在溴的氯化钠水溶液中，则得到的产物更为混杂，除以上两种产物外，还有一氯代产物生成。例如：



在单独氯化钠水溶液中，乙烯不发生任何加成，所以上述的混杂加成，特别是有一氯代加成产物的生成，证明它们都是亲电加成，第一步都是溴正离子的加成，第二步才是负离子的反式加成。在溴的氯化钠水溶液中，溴离子、氯离子和水分子并存，彼此竞争，它们都有机会加上去，所以得到了各种加成产物。

3.6.3 自由基加成——过氧化物效应

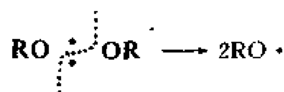
在日光或过氧化物存在下，烯烃和 HBr 加成的取向正好和马尔科夫尼科夫规律相反。例如：

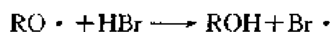


反马尔科夫尼科夫规律的加成，又叫做烯烃与 HBr 加成的过氧化物效应。它不是离子型的亲电加成，而是自由基型的加成反应。因为过氧化物可分解为烷氧自由基 RO·，这个自由基又可以和 HBr 作用，就引发了自由基溴原子的生成。

---

① 常用的极性有机溶剂如 DMSO（二甲基亚砜 $(CH_3)_2S{=}O$）。此外，为了避免不断加入溴的不方便，在与 HO—Br 的加成中，也常用 NBS（*N*-溴代丁二酰亚胺 $\begin{matrix}CH_2-C(=O)\\ |\\ CH_2-C(=O)\end{matrix}\!\!>N-Br$）代替溴。在反应条件下，NBS 可以在反应过程中逐渐分解，不断提供溴的来源。





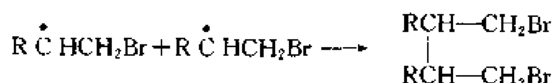
自由基溴原子加到烯烃双键上，π 键发生均裂，一个电子与溴原子结合成单键，另一电子留在另一碳原子上形成了另一个烷基自由基。烷基自由基又可以从溴化氢分子夺取氢原子，再生成一个新的溴原子自由基。如此继续循环，这就是链反应的传递阶段。

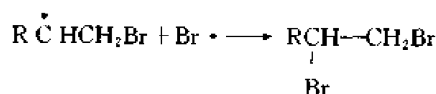




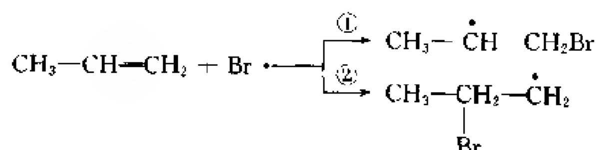
反应周而复始，直至两个自由基相互结合使链反应终止为止。





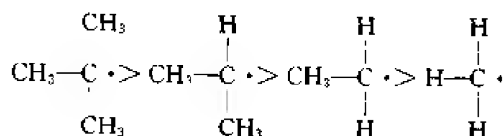


光也能促使溴化氢离解为溴自由基，所以它也是个自由基型加成反应，它们的第一步都是溴原子的加成。下面示出两种不同的反应途径。

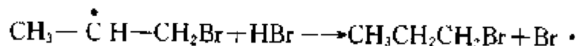


在前一章中，我们已经讨论过自由基的稳定性次序（参看 2.9），即





仲碳自由基的稳定性大于伯碳自由基，所以丙烯和溴原子加成主要采取的是途径①。得到的仲碳自由基再和 HBr 作用，最后生成的是反马尔科夫尼科夫规律的溴代产物。



在以前的讨论中，我们是以离解能的大小来理解各种自由基的稳定性的。反之，离解能之所以不同，正是由于各种自由基稳定性的不同所决定的。烷基自由基中具未成对电子的碳原子也是 sp^2 杂化的碳原子，是三角形的排布方式，而未成对电子是在 p 轨道上，如图 3-11 所示。因此自由基的中心碳原子（具未成对电子的碳原

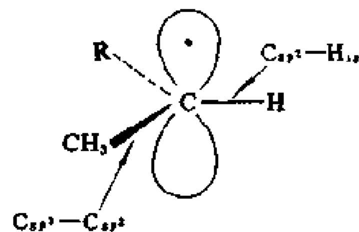


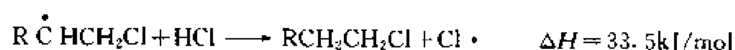
图3-11 p 轨道上的未成对电子

子)和它所相连的三个基团都位于同一平面上。和中心碳原子相连的甲基(或其他烷基),由于它们和 sp^2 杂化碳原子相连,所以都具有给电子性。自由基的中心碳原子由于未成对电子的存在,具有强烈取得电子的倾向,这就是自由基的活泼性。甲基的给电子性增加了中心碳原子上的电子云密度,减低了自由基的活泼性,也就是增加了自由基的稳定性。甲基数目越多,给电子性越强,自由基的稳定性就越大。所以叔碳自由基稳定性最大。自由基加成总是倾向于获得更稳定的自由基,所以溴原子总是加在含氢较多的双键碳原子上,这样可以生成更稳定的烷基自由基。

烯烃只能和 HBr 发生自由基加成。HI 所以不能发生自由基加成是因为 C—I 键较弱,碘原子和烯烃的加成是个吸热反应。



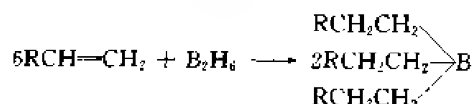
进行上述加成时,必须克服较大的活化能。这就使链的传递困难,所以自由基反应不易进行。HCl 所以不发生自由基加成是因为 H—Cl 键太强,均裂 H—Cl 键需要较高的能量,以致 HCl 和烷基自由基的反应也是个吸热反应。



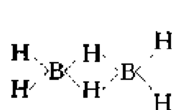
反应进行也需要克服很大的活化能,这就使链的传递不能顺利进行。所以 HI 和 HCl 都不能和烯烃发生自由基加成。

3.6.4 硼氢化反应

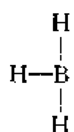
烯烃和乙硼烷 (B_2H_6) 容易发生加成反应而生成三烷基硼,这个反应叫做硼氢化反应。



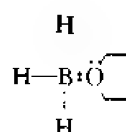
乙硼烷是甲硼烷 (BH_3) 的二聚体。在溶剂四氢呋喃( )或其他醚中,乙硼烷能溶解并成为甲硼烷与醚结合的络合物形式存在。



乙硼烷

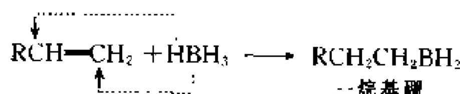


甲硼烷

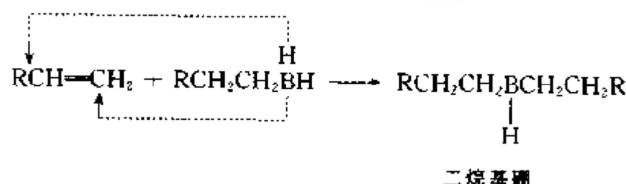


甲硼烷和四氢呋喃的络合物

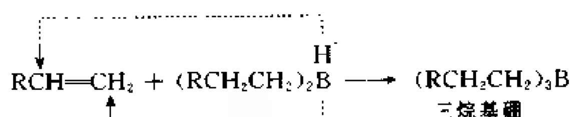
加成反应中,由于 BH_3 是个强的路易斯酸(硼原子的外层只有六个价电子),因此它可以作为一个亲电试剂而和烯烃的 π 电子云络合,然后硼原子加在取代基较少因而立体障碍较小的双键碳原子上,氢则加到含氢较少的双键碳原子上。加成的取向正好与马尔科夫尼科夫规律相反。



生成的一烷基硼可再和烯烃加成为二烷基硼,然后再和烯烃加成为三烷基硼。

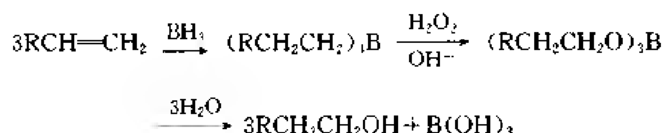


二烷基硼



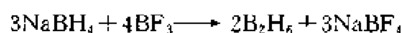
如果烯烃双键上都具有立体障碍比较大的取代基，反应也可能停止在一烷基硼或二烷基硼的阶段。

硼氢化反应后所得的反应混合物可直接和过氧化氢的氢氧化钠溶液作用，反应混合物中的烷基硼即可被氧化和水解为相应的醇。



烯烃的硼氢化反应和氧化-水解反应的总结果是双键上加上一分子水（—H 和—OH），所以它是制备醇特别是伯醇的一个好方法。

由于乙硼烷有毒，而且能自燃，一般都避免直接使用，而是采用了把制备乙硼烷的原料硼氢化钠和三氟化硼直接和烯烃作用的方法。

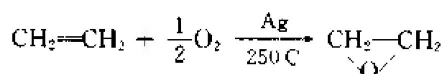


总的来说，硼氢化-氧化反应操作简便，产率也高，所以在有机合成上有很好的应用价值（见 10.2.2）。

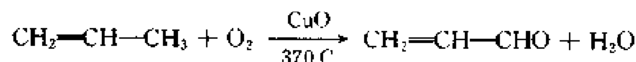
3.6.5　氧化反应

烯烃易被氧化。按所用氧化剂和反应条件的不同，主要在双键位置上发生反应，得到各种氧化产物。

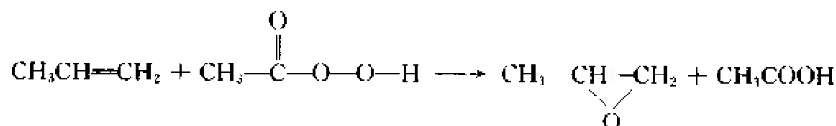
（1）空气催化氧化　工业上，在银或氧化银催化剂的存在下，乙烯可被空气催化氧化为它的环氧化物——环氧乙烷。



以空气催化氧化丙烯则得到的是丙烯的甲基被氧化的产物，即丙烯醛（见 3.6.8）。



如用过氧酸氧化丙烯可以得到环氧丙烷。



（2）高锰酸钾氧化　稀的高锰酸钾溶液在低温时即可氧化烯烃，使在双键位置引入顺式的两个羟基，生成连二醇。反应必须保持在中性或碱性溶液中进行。这个反应也叫做烯烃的羟基化反应。作为实验室制备二元醇的一个制备方法，也可用四氧化锇（OsO_4）代替高锰酸钾，这样可以得到更高的产率。

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + MnO_4^- \longrightarrow \left[\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>Mn\!\!<\!\begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}\right] \xrightarrow[H_2O]{OH^-} \begin{matrix}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-OH\end{matrix} + MnO_2$$

如果用酸性的高锰酸钾溶液，浓度很高或过量太多，则可以使生成的二醇继续氧化，在原来双键位置发生键的断裂，得到的产物将是酮和羧酸的混合物。

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH + CO_2$$

$$\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C{=}C\!\!<\!\begin{matrix}R''\\ H\end{matrix} \xrightarrow{KMnO_4} \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C{=}O + HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R''$$

紫红色的高锰酸钾溶液在反应中迅速脱色。因此这个反应是检验有否双键存在的一个简便方法。

3.6.6　臭氧化反应

将含有臭氧的空气通入烯烃或烯烃溶液（在惰性溶剂如四氯化碳中），臭氧即迅速和烯烃作用，生成臭氧化物。

$$\underset{\text{烯烃}}{\begin{matrix}R\\ H\end{matrix}\!\!>C{=}C\!\!<\!\begin{matrix}R'\\ R''\end{matrix}} + O_3 \longrightarrow \underset{\text{臭氧化物}}{\begin{matrix}R\\ H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix}O\\ O-O\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix}R'\\ R''\end{matrix}}$$

某些臭氧化物在加热情况下易发生爆炸，但一般可以不经分离而进行下一步水解反应。臭氧化物和水作用即水解为羰基化合物——醛或酮。

$$\begin{matrix}R\\ H\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix}O\\ O-O\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix}R'\\ R''\end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix}R\\ H\end{matrix}\!\!>C{=}O + O{=}C\!\!<\!\begin{matrix}R'\\ R''\end{matrix} + H_2O_2$$

水解时有过氧化氢生成。为了避免生成的醛又继续被氧化，所以常在保持还原条件下进行水解。例如，在锌粉和醋酸存在下水解，或在加氢催化剂（如铂、钯等）存在下通入氢气。这样可以避免过氧化氢的生成，醛也就不会被氧化。由臭氧化物水解所得的醛或酮保持了原来烯烃的部分碳链结构。因此由醛酮结构的测定，就可以推导原来烯烃的结构。例如，某烯烃经臭氧化和水解反应之后得甲醛和丙酮两种产物。

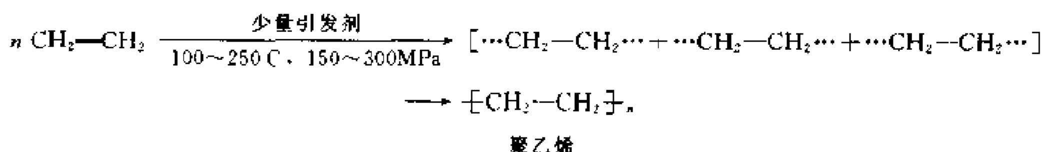
$$\text{烯烃} \xrightarrow{O_3} \xrightarrow[Zn+H^+]{[H_2O]} \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!\!>C{=}O + O{=}C\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$$

由此可知，原来的烯烃为异丁烯：

$$\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!\!>C{=}C\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$$

3.6.7　聚合反应

烯烃可以在引发剂[1]或催化剂的作用下，双键断裂而相互加成，得到长链的大分子或高分子化合物。由低相对分子质量的有机化合物相互作用而生成高分子化合物的反应叫做聚合反应。聚合反应中，参加反应的低相对分子质量化合物叫做单体，反应中生成的高相对分子质量化合物叫做聚合物。乙烯作为单体聚合而得的聚合物叫做聚乙烯。聚丙烯则是由单体丙烯聚合而得。



在聚合过程中，乙烯通过双键断裂而相互加成，所以这种聚合反应又叫做加成聚合反应。由于是分子间相互加成，所以烯烃在聚合过程中，每断裂一个 π 键即伴随生成两个 σ 键。因此总的来说它是个放热反应，一经引发之后，反应即容易进行。在聚合反应中生成的高分子化合物，它们的相对分子质量并不是完全相同的，所以高聚物实际是许多相对分子质量不同的聚合物的混合物。由相同单体，但在不同反应条件下聚合而得的聚合物，不仅平均相对分子质量的大小不同，它们的不同相对分子质量分子的组成分布以及高分子链的结构等也可以有很大的不同，因此它们的性能和用途也不同。为了要得到各种不同规格和用途的聚合物，就要研究在不同条件下聚合的各种反应历程以及所得产物的结构。以聚乙烯来说，在上述反应式所示的反应条件下所得到的聚乙烯，工业上叫做高压聚乙烯。高压聚乙烯的平均相对分子质量在 25 000～50 000 左右。这里所用的引发剂是自由基链反应的引发剂，所以这种聚合反应又叫做自由基聚合反应。高压聚乙烯分子并不是单纯的直链化合物，由于是自由基链反应的缘故，它的分子中还具有支链。这种分子结构决定了它的密度较低（约 $0.92g/cm^3$）和比较柔软，所以高压聚乙烯又叫做低密度聚乙烯或软聚乙烯。

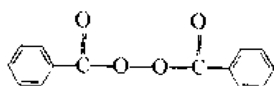
工业上乙烯也可通过齐格勒-纳塔催化剂［$(CH_3CH_2)_3Al+TiCl_4$］在低压下（0.1～1MPa）、60～150℃时聚合。由低压法得到的工业产品叫做低压聚乙烯。由于齐格勒-纳塔催化剂的作用，低压聚乙烯分子基本上是直链分子，平均相对分子质量可在 10 000～300 000 之间，一般在 35 000 左右。低压聚乙烯的密度较高（约为 $0.94g/cm^3$），也较坚硬，所以又叫做高密度聚乙烯或硬聚乙烯。

聚乙烯耐酸，耐碱，抗腐蚀，具有优良的电绝缘性能，它是目前大量生产的优良高分子材料。低压和高压聚乙烯按它们性质的不同，都各有合适的应用。

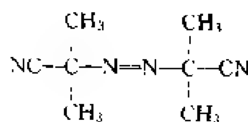
由丙烯聚合而得的聚丙烯也是工业上大量生产且应用很广的高分子材料，它也可以由低压法生产。

---

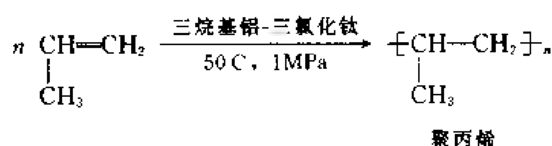
[1] 引发剂是指可以引发自由基链反应的试剂，例如某些过氧化物和偶氮化合物。过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈都是常用的引发剂。



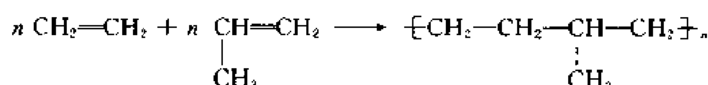
过氧化二苯甲酰



偶氮二异丁腈

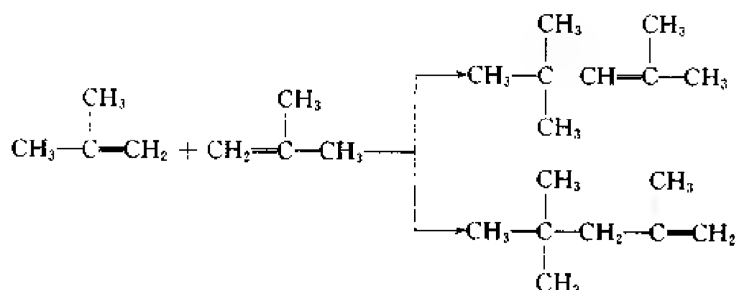


聚烯烃还可以由不同的两种单体共同聚合而得。这种聚合反应叫做共聚反应。例如：



此聚合物有橡胶的性质，叫做乙丙橡胶。

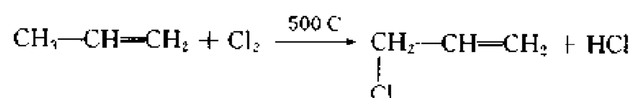
在一定反应条件下，烯烃还可以进行由两个、三个或少数分子进行的聚合，得到的聚合物分别叫做二聚体、三聚体等。例如，异丁烯为50%硫酸吸收后，在100℃时，可得到下列二聚体。



3.6.8 α氢原子的反应

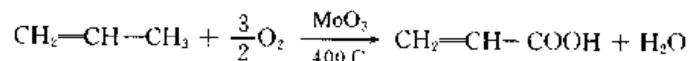
和双键碳直接相连的碳原子叫做α碳原子，α碳上的氢原子叫做α氢原子。α氢原子的地位特殊，它受双键的影响，具有活泼的性质。和一般烷烃的氢原子不同，α氢原子容易发生取代反应和氧化反应。

(1) 氯代　有α氢原子的烯烃和氯在高温下作用，发生α氢原子被氯取代的反应，得到的是取代产物而不是加成产物。

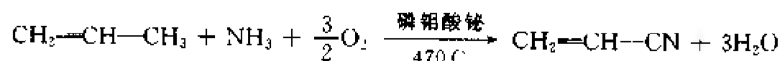


在这个反应条件下，有利于氯自由基的生成，所以这里进行的是和烷烃氯代同样的自由基型氯代反应。由于α氢原子活泼，所以首先被取代。

(2)氧化　烯烃的α氢原子易被氧化，在烯烃氧化的讨论中已提到丙烯在一定条件下可被空气催化氧化为丙烯醛。但在不同条件下，丙烯还可被氧化为丙烯酸。



丙烯的另一个特殊的氧化反应是在氨的存在下的氧化反应，叫做氨化氧化反应，简称氨氧化反应。由此可以得到丙烯腈。



丙烯醛、丙烯酸和丙烯腈的分子中仍具有双键，它们仍可以作为单体进行聚合，得到不同性质和用途的高聚物。所以它们都是重要的有机合成原料。

3.7 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯

乙烯、丙烯和丁烯都是最重要的烯烃，它们是有机合成中的重要基本原料，都是高分子合成中的重要单体。它们是合成树脂、合成纤维和合成橡胶中的最主要原料。石油裂解工业提供和保证了乙烯、丙烯和丁烯作为重要工业原料的来源。反过来说，因为有了可靠和充沛的工业来源，它们在工业上的应用就得到了越来越多的研究和开发。这些烯烃在一个国家的产量往往代表着这个国家化学工业的水平和规模。但是发展是不平衡的，乙烯的需求量更多些，因此在石油裂解工业的设计中，丙烯、丁烯以及戊烯等往往作为副产品生产。在实际生产过程中往往要根据各种产品需求量的变化来调整生产的工艺过程。

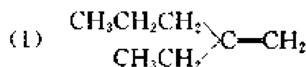
习 题

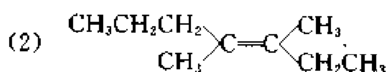
1. 写出烯烃 C_6H_{12} 的所有同分异构体，命名之，并指出哪些有顺反异构体。
2. 写出下列各基团或化合物的结构式。

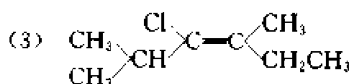
(1)乙烯基　(2)丙烯基　(3)烯丙基　(4)异丙烯基

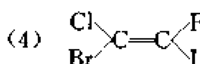
(5)4-甲基-顺-2-戊烯　(6)(*E*)-3,4-二甲基-3-庚烯　(7)(*Z*)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

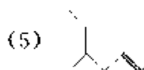
3. 命名下列化合物，如有顺反异构现象，写出顺反及（或）*E*-*Z* 名称。

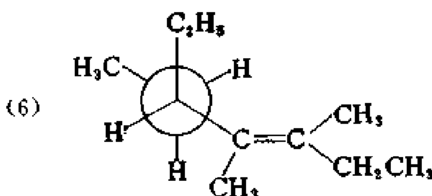
(1) 

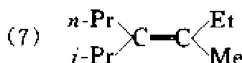
(2) 

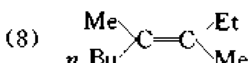
(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

4. 解释下列名词：

亲电试剂　亲电加成反应　碳正离子　不对称烯烃　硼氢化-氧化反应

自由基加成　聚合反应　加聚反应　臭氧化反应　单体

5. 2,4-庚二烯 $CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CHCH_2CH_3$ 有否顺反异构现象？如有，写出它们的所有顺反异构体，并以顺反和 *E*-*Z* 两种命名法命名之。
6. 3-甲基-2-戊烯分别在下列条件下发生反应，试写出各反应的主要产物。

(1) $H_2/Pd\text{-}C$　(2) HOBr (Br_2+H_2O)　(3) Cl_2(低温)

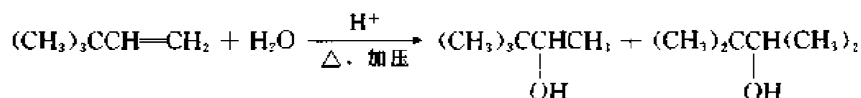
(4) 稀冷 $KMnO_4$　(5) $B_2H_6/NaOH\text{-}H_2O_2$　(6) O_3，锌粉-醋酸溶液

(7) HBr/过氧化物

7. 乙烯、丙烯、异丁烯在酸催化下与水加成，生成的活性中间体分别为___、___、___，其稳定性___>___

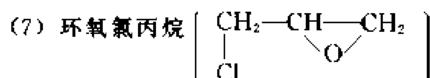
$>$____，所以反应速度是____$>$____$>$____。

*8. 试以反应历程解释下列反应结果。



9. 试给出经臭氧化、锌粉水解后生成下列产物的烯烃的结构。

(1) CH_3CH_2CHO 和 HCHO　　(2) $CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ 和 CH_3CHO

(3) CH_3CHO，

这些烯烃如分别用酸性高锰酸钾溶液氧化将生成什么产物？

10. 试以反应式表示以丙烯为原料，并选用必要的无机试剂制备下列化合物。

(1) 2-溴丙烷　(2) 1-溴丙烷　(3) 异丙醇

(4) 正丙醇　(5) 1,2,3-三氯丙烷　(6) 聚丙烯腈

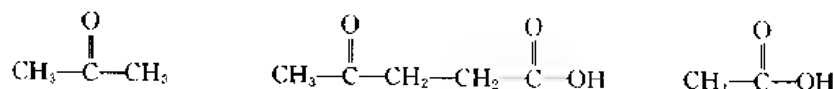
(7) 环氧氯丙烷 $\left(\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ | \quad\ \ \diagdown O \diagup \\ Cl \end{array}\right)$

11. 某烯烃经催化加氢得到2-甲基丁烷。加HCl可得2-甲基-2-氯丁烷。如经臭氧化并在锌粉存在下水解，可得丙酮（$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$）和乙醛（$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$）。写出该烯烃的构造式以及各步反应式。

12. 某化合物分子式为 C_8H_{16}。它可以使溴水褪色，也可溶于浓硫酸。经臭氧化反应并在锌粉存在下水解，只得到一种产物丁酮（$CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CH_3$）。写出该烯烃可能的构造式。

13. 某化合物催化加氢，能吸收一分子氢，与过量酸性的高锰酸钾溶液作用则生成丙酸（CH_3CH_2COOH）。写出该化合物可能的构造式。

14. 某化合物（A），分子式为 $C_{10}H_{18}$，经催化加氢得到化合物（B），（B）的分子式为 $C_{10}H_{22}$。化合物（A）和过量高锰酸钾溶液作用，得到下列三个化合物：



写出化合物（A）的构造式。

15. 3-氯-1,2-二溴丙烷是一种杀根瘤线虫的农药，试问用什么原料、怎样合成？

第四章　炔烃　二烯烃　红外光谱

（一）炔　烃

分子中含有碳碳叁键的烃叫做炔烃，它的通式是 C_nH_{2n-2}。

4.1　炔烃的异构和命名

乙炔 CH≡CH 和丙炔 $CH_3—C≡CH$ 都没有异构体。从丁炔开始有构造异构现象。炔烃的构造异构现象也是由于碳链不同和叁键位置不同所引起的，但由于在碳链分支的地方，不可能有叁键存在，所以炔烃的构造异构体比碳原子数目相同的烯烃少些。例如，丁烯有三个构造异构体，而丁炔只有两个：

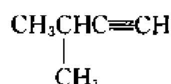

1-丁炔


2-丁炔

由于叁键碳上只可能连有一个取代基，因此炔烃不存在顺反异构现象。戊炔有三个构造异构体，它也比戊烯的构造异构体数目（五个）少。


1-戊炔

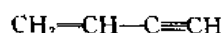

2-戊炔


3-甲基-1-丁炔

炔烃的系统命名法与烯烃相似，即以包含叁键在内的最长的碳链为主链，按主链的碳原子数命名为某炔，代表叁键位置的阿拉伯数字，以取最小的为原则而置于名词之前，侧链基团则作为主链上的取代基来命名。

较简单的炔烃，也可以把它们看作是乙炔的衍生物，而用乙炔衍生物命名法来命名。例如：



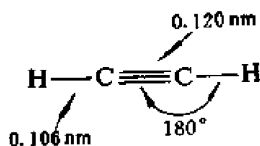


	$CH_3—CH_2—C≡C—CH_3$	$CH_2═CH—C≡CH$
系统命名法	2-戊炔	1-丁烯-3-炔
衍生命名法	甲基乙基乙炔	乙烯基乙炔

从上例中可以看出，含有双键的炔烃在命名时，一般先命名烯再命名炔，碳链编号以表示双键与叁键位置的两个数字之和取最小的为原则，例如 $CH_3—CH═CH—C≡CH$，应命名为3-戊烯-1-炔，而不命名为2-戊烯-4-炔。

4.2　炔烃的结构

炔烃的结构特征是分子中具有碳碳叁键。可以以乙炔的结构为例，说明叁键的结构。X光衍射和电子衍射等物理方法测定，乙炔分子是一个线形分子，四个原子都排布在同一条直线上，分子中各键的键长与键角如下式所示：



乙炔分子的结构

成键碳原子的价电子层应满足八个电子的要求，乙炔的两个碳原子共用了三对电子，所以碳碳之间的键应当用叁键来代表。量子化学的研究结果表明，在乙炔分子中，每个碳原子与另外两个原子（一个氢原子和另一个碳原子）结合成键时，使用了两个相同的 sp 杂化轨道（由一个 s 轨道和一个 p 轨道组合而成）。已知烷烃中一个碳原子的四个 sp^3 杂化轨道所组成的 σ 键是指向四面体四个顶角的四个键；由烯烃双键同一碳原子的三个 sp^2 杂化轨道组成的 σ 键是在平面上指向三角形三个顶角的三个键；由炔烃叁键一个碳原子上的两个 sp 杂化轨道所组成的 σ 键则是在同一直线上方向相反的两个键。这就是乙炔分子所以成为直线分子的原由。在乙炔分子中，每个碳原子各形成了两个具有圆柱形轴对称的 σ 键，它们分别是 $C_{sp}—C_{sp}$ 和 $C_{sp}—H_s$，如图 4-1 所示。

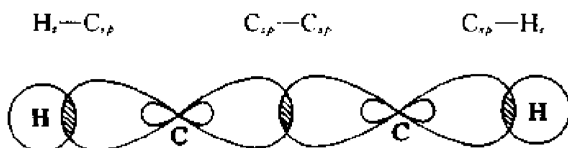


图 4-1　乙炔分子中的 σ 键

除了已使用的一个 s 轨道和一个 p 轨道外，乙炔的每个碳原子还各有两个相互垂直的 p 轨道，不同碳原子的 p 轨道又是相互平行的，这样，一个碳原子的两个 p 轨道与另一个碳原子相对应的两个 p 轨道，在侧面交盖形成了两个碳碳 π 键。

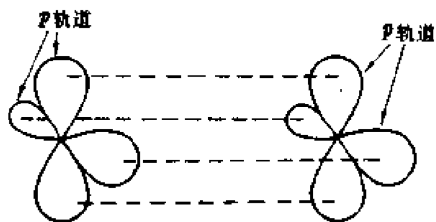


图 4-2　乙炔的 π 键



图 4 3　乙炔分子的圆筒形 π 电子云

这两个 π 键彼此并不是孤立分离的，按照分子轨道理论，两个碳原子的四个 p 原子轨道将组成四个 π 分子轨道，其中两个是成键轨道（π_1 和 π_2 轨道），另两个是反键轨道（π_1^* 和 π_2^* 轨道）。一个分子轨道可以容纳两个电子。在正常状态时，乙炔的四个 p 电子占用两个成键轨道，反键轨道是空轨道。这两个成键轨道组合形成了对称分布于碳碳 σ 键键轴周围的，类似圆筒形状的 π 电子云，如图 4-3 所示。由此可见，碳碳叁键是由一个 σ 键和两个 π 键组成的。乙炔的碳碳叁键的键能是 837kJ/mol，而乙烯的碳碳双键的键能是 611kJ/mol，乙烷的碳碳单键的键能是 347kJ/mol。相

比之下叁键的键能最大，但仍比单键键能的三倍数值要低得多。叁键键长也最短。

和 p 轨道相比较，s 轨道上的电子更接近原子核。一个杂化轨道的 s 成分愈多，则在此杂化轨道上的电子也愈接近原子核。由于乙炔分子中的C—H 键是 σ_{sp-s}键，而 sp 杂化轨道的 s 成分大（占 50%）。和 sp^2、sp^3 杂化轨道相比较，由 sp 杂化轨道参加组成的 σ 共价键，其电子云也更靠近碳原子核。所以乙炔的 C—H 键的键长（0.106nm）比乙烯和乙烷的 C—H 键的键长（分别为 0.108nm、0.110nm）要短一些。

与碳碳双键和单键相比较，碳碳叁键键长最短（0.120nm）。这除了由于有两个 π 键形成的原因之外，由 sp 杂化轨道参与碳碳 σ 键的组成，也是使键长缩短的一个原因。

4.3 炔烃的物理性质

炔烃的物理性质和烷烃、烯烃基本相似。低级的炔烃在常温常压下是气体，但沸点比相同碳原子数的烯烃略高些。随着碳原子数的增多，它们的沸点也升高。叁键位于碳链末端的炔烃（又称末端炔烃）和叁键位于碳链中间的异构体相比较，前者具有更低的沸点。

炔烃不溶于水，但易溶于极性小的有机溶剂，如石油醚（石油中的低沸点馏分）、苯、乙醚、四氯化碳等。一些炔烃的物理常数见表 4-1。

表 4-1 炔烃的物理常数

名　称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度（d_4^{20}）
乙炔	−80.8（压力下）	−84.0（升华）	0.6181（−32℃）
丙炔	−101.5	23.2	0.7062（−50℃）
1-丁炔	−125.7	8.1	0.6784（0℃）
2-丁炔	−32.3	27.0	0.6910
1-戊炔	−90.0	40.2	0.6901
2-戊炔	−101.0	56.1	0.7107
3-甲基-1-丁炔	−89.7	29.3	0.666
1-己炔	−132.0	71.3	0.7155
1-庚炔	−81.0	99.7	0.7328
1-辛炔	−79.3	125.2	0.747
1-壬炔	−50.0	150.8	0.760
1-癸炔	−36.0	174.0	0.765

4.4 炔烃的化学性质

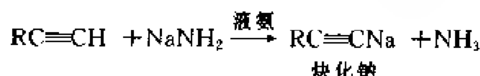
炔烃的化学性质主要表现在官能团　　碳碳叁键的反应上。炔烃的主要性质是叁键的加成反应和叁键碳上氢原子的活泼性（弱酸性）。

4.4.1 叁键碳上氢原子的活泼性（弱酸性）

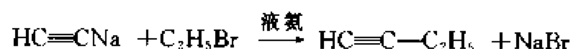
炔烃分子中，和叁键碳原子直接相连的氢原子的性质比较活泼，容易被某些金属原子取代，生成金属炔化物（简称炔化物）。例如，将乙炔通过加热熔融的金属钠时，就可以得到乙炔钠和乙炔二钠。



乙炔的一烷基取代物和氨基钠作用时，它的叁键碳上的氢原子也可以被钠原子取代：

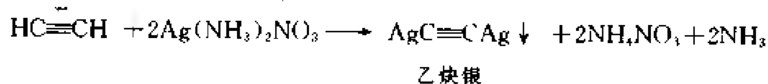


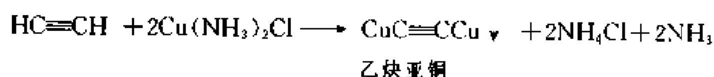
炔化钠和伯卤烷作用就得到了碳链增长的炔烃，这个反应叫做炔化物的烷基化反应。例如：

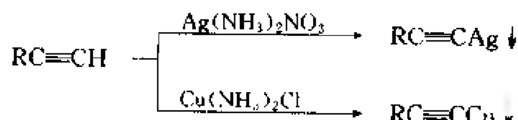


因此炔化物是个有用的有机合成中间体。

具有活泼氢原子的炔烃又容易和硝酸银的氨溶液或氯化亚铜的氨溶液发生作用，迅速生成炔化银的白色沉淀或炔化亚铜的红色沉淀。







这些反应很容易进行，现象也便于观察，因此常用于炔烃的定性检验。不含活泼氢的炔烃（$RC\equiv CR$）就没有这种反应。炔化物和无机酸（例如稀硝酸）作用后，可分解为原来的炔烃。因此也可以利用这些反应，从含有各种炔烃的混合物中分离出末端炔烃。乙炔银和乙炔亚铜等重金属炔化物，在润湿时还比较稳定，但在干燥状态下受热或受撞击时，易发生爆炸。为了避免发生爆炸意外，实验室中不拟再利用的重金属炔化物，应即加酸予以处理。

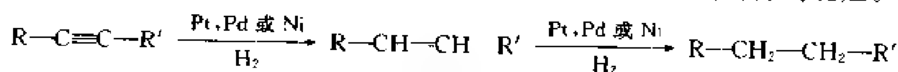
叁键碳上的氢原子所以具有活泼性，是因为叁键的碳氢键是碳原子的 sp 杂化轨道和氢原子的 s 轨道形成的 σ 键。和单键及双键碳相比较，叁键碳的电负性比较强，使 C—Hσ 键的电子云更靠近碳原子，也就是说，这种 $\equiv$C—H 键的极化，使炔烃易离解为质子和比较稳定的炔基负离子（$-C\equiv C^-$）。这就是炔烃氢原子活泼的原因，也就是它具有弱酸性和可以被某些金属原子取代的原因。但应该指出，我们称炔烃具有酸性，只是与烷烃和烯烃相比较而言，从下列的 pK_a 数值可以看出炔烃的酸性比水还弱。

H_3C-CH_3	$pK_a \approx 50$
$H_2C=CH_2$	≈ 44
$HC\equiv CH$	≈ 25
HOH	$=15.7$

图 4-4 表示甲基、乙烯基、乙炔基负离子的碱性和稳定性的比较。

4.4.2 加成反应

（1）催化加氢　炔烃可以催化加氢，生成烯烃。如再进一步加氢则得到烷烃。



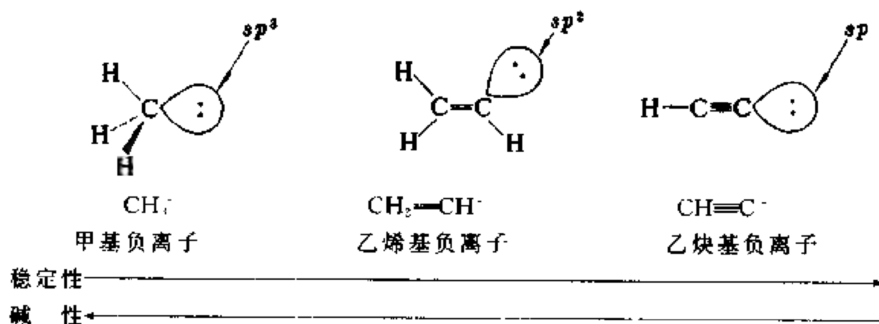
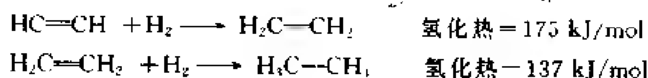


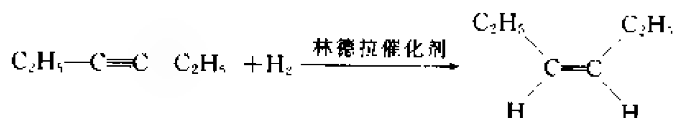
图 4-1　甲基、乙烯基、乙炔基负离子的比较

当使用一般的氢化催化剂，例如铂、钯、镍等，在氢气过量的情况下，反应往往不容易停止在烯烃阶段。从乙烯和乙炔不同氢化热的数据中可以看出，乙炔加氢更为容易。



$$HC{\equiv}CH + H_2 \longrightarrow H_2C{=}CH_2 \qquad \text{氢化热}=175\ \text{kJ/mol}$$
$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C{-}CH_3 \qquad \text{氢化热}=137\ \text{kJ/mol}$$

所以炔烃的加氢反应比烯烃具有更大的反应活泼性。如果只希望得到烯烃，就应该使用活性较低的催化剂。常用的是林德拉催化剂，这是一种以金属钯沉淀于碳酸钙上，然后用醋酸铅处理而得的加氢催化剂。铅盐可以降低钯催化剂的活性，使生成的烯烃不再加氢，而对炔烃的加氢仍然有效，因此加氢反应可停留在烯烃阶段。



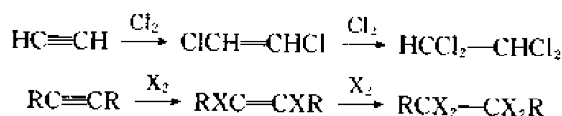
$$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 + H_2 \xrightarrow{\text{林德拉催化剂}} \text{(顺式)}\ C_2H_5(H)C{=}C(H)C_2H_5$$

当乙烯和少量乙炔的混合物进行催化加氢时，由于乙炔比乙烯容易发生加氢反应，工业上往往利用这个性质控制氢气用量，使乙烯中的微量乙炔加氢转化为乙烯。

由于催化加氢是炔烃分子吸附在金属催化剂表面上发生的，因此得到的也是顺式加成产物。

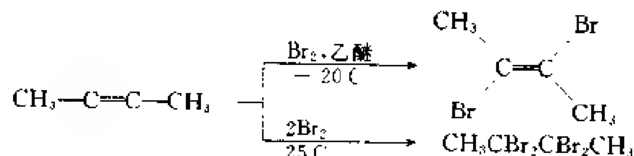
（2）亲电加成

（A）和卤素加成　炔烃可以和卤素加成。炔烃和氯、溴加成，先生成一分子加成产物，但一般可再继续加成，得到两分子加成产物——四卤代烷烃。



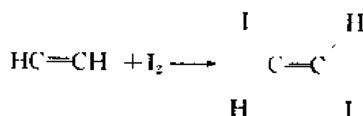
$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{Cl_2} ClCH{=}CHCl \xrightarrow{Cl_2} HCCl_2{-}CHCl_2$$
$$RC{\equiv}CR \xrightarrow{X_2} RXC{=}CXR \xrightarrow{X_2} RCX_2{-}CX_2R$$

炔烃和氯、溴的加成，有时可控制反应条件，使反应停止在一分子加成产物上。例如：



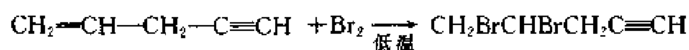
$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \begin{cases} \xrightarrow[-20^\circ C]{Br_2,\ \text{乙醚}} (CH_3)(Br)C{=}C(Br)(CH_3) \\ \xrightarrow[25^\circ C]{2Br_2} CH_3CBr_2CBr_2CH_3 \end{cases}$$

碘也可与乙炔加成，但主要得到一分子加成产物——1,2-二碘乙烯。



$$HC{\equiv}CH + I_2 \longrightarrow (I)(H)C{=}C(H)(I)$$

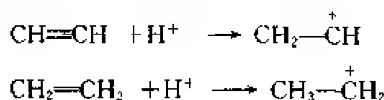
和炔烃相比较，烯烃与卤素的加成更易进行，因此当分子中兼有双键和叁键时，首先在双键上发生卤素的加成。例如，在低温、缓慢地加入溴的条件下，如下式所示，叁键可以不参与反应。



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + Br_2 \xrightarrow[\text{低温}]{} CH_2BrCHBrCH_2C{\equiv}CH$$

这种加成叫做选择性加成。

为什么炔烃的亲电加成不如烯烃活泼，一般认为是由于炔烃亲电加成第一步得到的中间体是烯基碳正离子，它的稳定性不如烯烃加成第一步得到的中间体烷基碳正离子。



$$CH{\equiv}CH + H^+ \longrightarrow CH_2{=}\overset{+}{C}H$$

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H_2$$

烷基碳正离子的正碳原子是 sp^2 杂化状态，它的正电荷易分散到烷基上，所以比较稳定。烯基碳正离子的正碳原子是 sp 杂化状态，它的两个相互垂直的 p 轨道中一个 p 轨道仍与相邻碳的 p 轨道组成 π 键，另一个 p 轨道才是空轨道（见图 4-5），它的正电荷不易分散到相邻的 sp^2 杂化碳原子周围，所以能量高，比较不稳定，形成时需要更高的活化能，不容易生成。

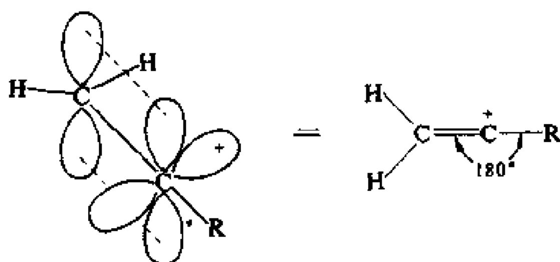
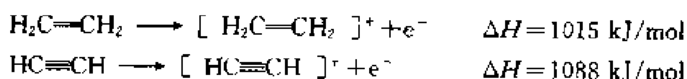


图 4-5 烯基碳正离子的结构

一个碳原子是 sp 杂化，另一个碳原子是 sp^2 杂化

乙烯和乙炔的电离势能数据也证明了这种解释。电离势能是从化合物分子中移去一个电子所需要的最低能量。乙炔具有比乙烯更大的电离势能。

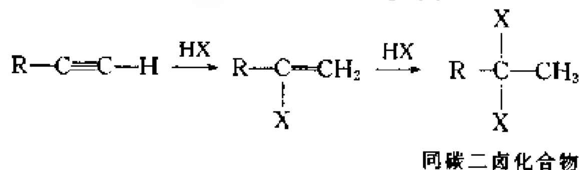


$$H_2C{=}CH_2 \longrightarrow [\,H_2C{=}CH_2\,]^+ + e^- \qquad \Delta H = 1015\ kJ/mol$$

$$HC{\equiv}CH \longrightarrow [\,HC{\equiv}CH\,]^+ + e^- \qquad \Delta H = 1088\ kJ/mol$$

两者相差约 73kJ/mol。这说明乙炔碳原子对 π 电子云有更强的引力，因此亲电试剂与乙炔的 π 电子结合成碳正离子所需的活化能就要高一些，所以炔烃的亲电加成不如烯烃活泼。

（B）和氢卤酸加成　炔烃可以和氢卤酸 HX（X＝Cl、Br、I）加成，但也不如烯烃那样容易进行。不对称炔烃的加成反应也按马尔科夫尼科夫规律进行。

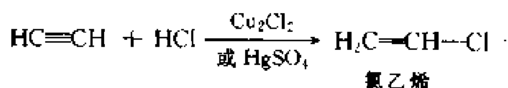


$$R{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{HX} R{-}\underset{X}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow{HX} R{-}\overset{X}{\overset{|}{\underset{X}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

同碳二卤化合物

上述反应可以控制在一分子加成的阶段。

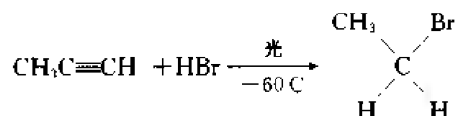
如果用亚铜盐或高汞盐作为催化剂，可以加速反应的进行，例如：



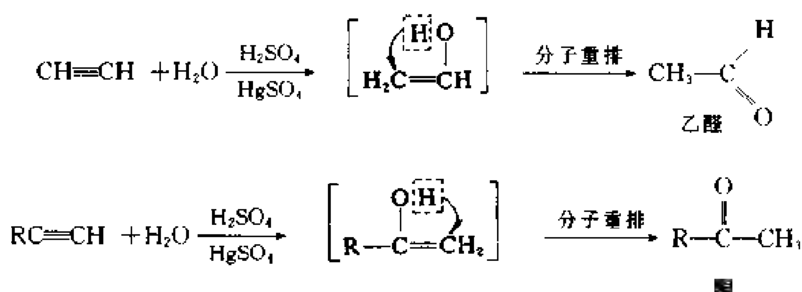
$$HC{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[\text{或 } HgSO_4]{Cu_2Cl_2} H_2C{=}CH{-}Cl$$

氯乙烯

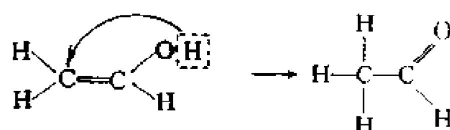
和烯烃的情况相似，在光和过氧化物存在下，炔烃和 HBr 的加成，也是自由基加成反应，得到的是反马尔科夫尼科夫规律的产物：



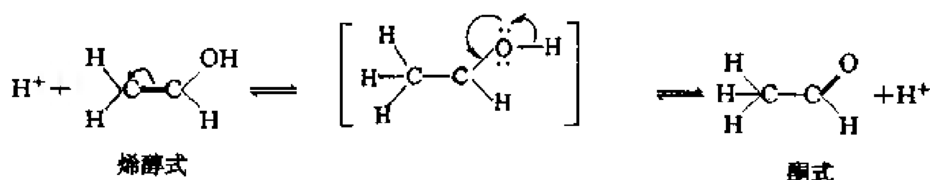
(C) 和水加成　炔烃和水的加成也不如烯烃容易进行，必须在催化剂硫酸汞和稀硫酸的存在下才发生加成。首先是叁键与一分子水加成，生成具有双键以及在双键碳上连有羟基的烯醇（ $>C=C—OH$ ，或称烯醇式化合物）。烯醇式化合物不稳定，羟基上的氢原子能转移到另一个双键碳上。与此同时，组成共价键的电子云也发生转移，使碳碳双键变成单键，而碳氧单键则成为碳氧双键，最后得到乙醛或酮：



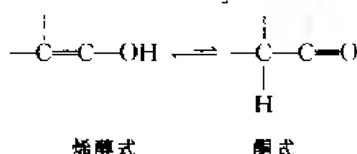
一个分子或离子在反应过程中发生了基团的转移和电子云密度重新分布而最后生成较稳定的分子的反应，称为分子重排反应（或称重排反应）。为了讨论为什么烯醇式化合物能分子重排为醛或酮，可以以乙烯醇和乙醛为例，计算它们在分子重排前后的键能变化：



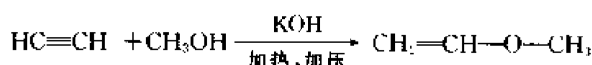
由计算可知，乙醛的总键能(2741kJ/mol)比乙烯醇的总键能(2678 kJ/mol)约大 63kJ/mol，即乙醛比乙烯醇稳定。但能量差别并不很大。更重要的是在酸存在下，它们之间相互变化的活化能很小，烯醇式和酮式（具有羰基 $>C=O$ 的化合物又称作酮式化合物）容易很快地相互转变。达到动态平衡时，由于酮式结构的能量较低，乙醛比乙烯醇稳定，所以在这个例子中得到的是酮式化合物——乙醛。



在一般条件下，两个构造异构体可以迅速地相互转变的现象，叫做互变异构现象，涉及的异构体叫做互变异构体。上述互变异构体彼此间的区别仅在于双键和氢原子的位置不同。由于异构体中一个为酮式，另一个为烯醇式，所以这种互变异构现象又叫做酮-烯醇互变异构现象（见12.1.2），一般可用下式表示：

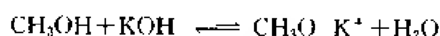


(3) 亲核加成——与醇加成　在碱存在下，炔烃可以和醇发生加成反应。例如，乙炔可以与甲醇加成，在乙炔的一个碳上加上一个氢原子，另一个碳上加上甲氧基(CH_3O-)，生成的产物叫做甲基乙烯基醚。

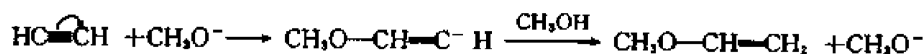


甲基乙烯基醚可以看作是乙烯的衍生物，它可以加成聚合而得到工业上有用的高分子化合物。因此甲基乙烯基醚也是工业上有用的单体。

炔烃在碱性溶液中和醇的加成，并不是亲电加成，因为在这里并没有可以导致亲电加成的亲电试剂(例如质子或卤素等)存在。在氢氧化钾或氢氧化钠的醇溶液中，有下列反应发生。



醇钾 CH_3OK 具有盐的性质，可以强烈离解为甲氧基负离子和钾离子。一般认为，是带负电荷的甲氧基离子 CH_3O^- 首先和炔烃作用，生成碳负离子中间体，然后再和一分子醇作用，获得一个质子而生成甲基乙烯基醚。



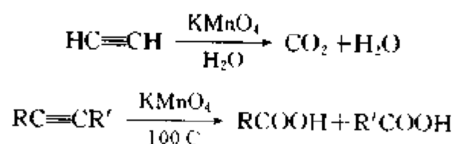
甲氧基离子是带负电荷的离子，它能供给电子，因而有亲近正电荷的倾向。或者说它具有亲核的倾向，所以它是一种亲核试剂。反应首先是由甲氧基负离子攻击乙炔开始。由亲核试剂进攻而引起的加成反应叫做亲核加成反应。炔烃和醇的加成是一种亲核加成(见 12.4.1)。

关于炔烃为什么比烯烃容易进行亲核加成的问题，虽然目前还没有圆满和一致的解释，但从炔烃的亲电加成不如烯烃活泼这一事实来考虑，也是容易理解的。因为这一事实也说明炔烃自身的亲核性能(与攻击的亲电试剂的亲核性能)比烯烃弱。亲核性能弱也就是亲电性能比较强。甲醇在碱的催化下，生成的甲氧基负离子(CH_3O^-)是个强的亲核试剂，它可以和亲电性能较大的炔烃发生亲核加成，而和亲电性能差的烯烃就不能发生反应了。

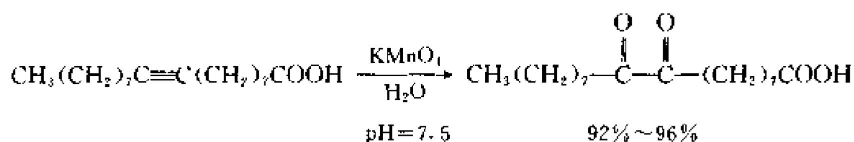
此外，在比较烷、烯、炔的氢原子活泼性和比较甲基、乙烯基、乙炔基负离子稳定性的讨论中(见 4.4.1)，已看到乙烯基负离子(sp^2 杂化碳)较甲基负离子(sp^3 杂化碳)稳定。炔烃与醇亲核加成的第一步生成的是较稳定的烯基型负离子，这也说明了炔烃比较容易发生亲核加成

4.4.3　氧化反应

炔烃和氧化剂反应，往往可以使碳碳叁键断裂，最后得到完全氧化的产物——羧酸或二氧化碳。例如：



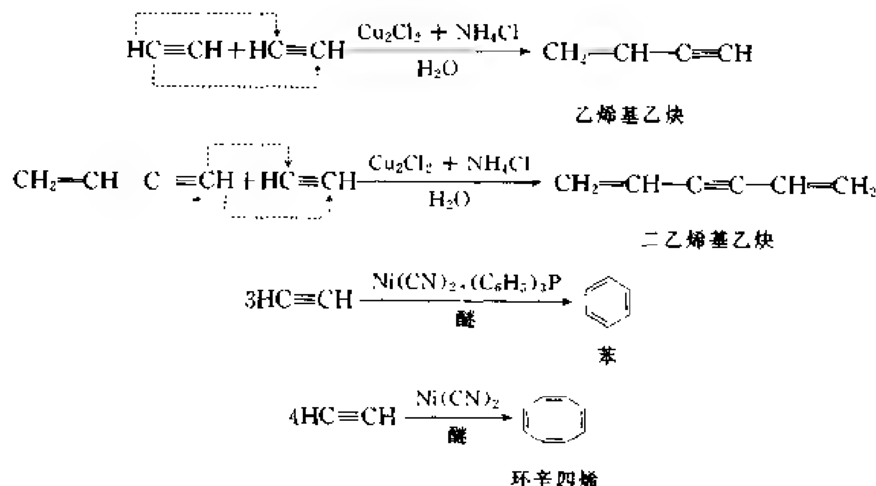
在比较缓和的氧化条件下，二取代炔烃的氧化可停止在二酮阶段。例如：



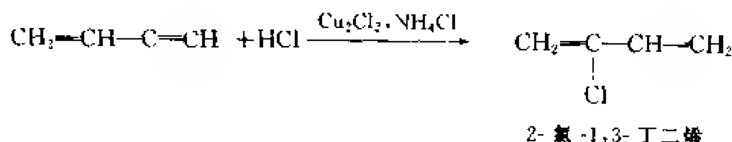
可以利用炔烃的氧化反应，检验分子中是否存在叁键，以及确定叁键在炔烃分子中的位置。这些反应的产率一般都比较低，因而不适宜作为羧酸或二酮的制备方法。

4.4.4 聚合反应

炔烃只生成仅由几个分子聚合的聚合物，例如，在不同条件下乙炔可生成链状的二聚物或三聚物，也可生成环状的三聚物或四聚物。



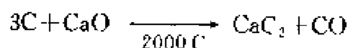
乙炔的二聚物和氯化氢加成，得到2-氯-1,3-丁二烯。它是氯丁橡胶（一种合成橡胶）的单体。



4.5 重要的炔烃——乙炔

乙炔是最重要的炔烃，它不仅是一种有机合成的重要基本原料，而且又大量地用作高温氧炔焰的燃料。工业上可用煤、石油或天然气作为原料生产乙炔，所以乙炔是个可以大量生产而又成本低廉的工业产品。

(1) 碳化钙法生产乙炔　焦炭和石灰在高温电炉中反应，得到碳化钙（电石）。



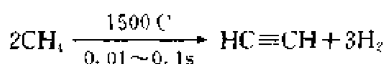
碳化钙作为产品出厂。需要乙炔时，在现场使电石与水反应，即得到乙炔。



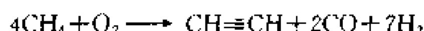
此方法在工业上使用已久，耗电量大，但生产工艺比较简单。

(2) 由天然气或石油生产乙炔　甲烷是天然气的主要成分，在1500℃的高温下，甲烷能通过一系列的反应生成乙炔。这是一个强烈的吸热反应。因此工业上又使一部分甲烷同时被氧化（加

入氧气)，由此产生热量来供给由甲烷合成乙炔所需要的大量热量。所以此法又叫做甲烷的部分氧化法。



$$2CH_4 \xrightarrow[0.01\sim0.1s]{1500^\circ C} HC\equiv CH + 3H_2$$



$$4CH_4 + O_2 \longrightarrow CH\equiv CH + 2CO + 7H_2$$

反应的产物包括乙炔、一氧化碳和氢气。分离乙炔后得到一氧化碳和氢气的混合物，又叫做"合成气"，可作为基本有机合成(例如合成甲醇)的基本原料。

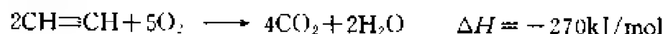
为了避免乙炔在高温下分解为碳和氢，要求反应中生成的乙炔迅速地冷却，所以甲烷通过反应区的时间必须很短，一般只有0.01至0.1秒。在天然气资源丰富的国家，此方法的成本较低，适宜大规模生产。基于同样的原理，石油的低沸点馏分也可以在一定的温度下裂解或与氢气一起在高温下裂解，得到以乙炔为主的或以乙烯和乙炔两者为主的裂解气体，此法已应用于工业生产中。

纯粹的乙炔是无色无臭的气体，但由碳化钙法制得的乙炔往往混有磷化氢、硫化氢等杂质，使气体具有臭味。乙炔稍溶于水，易溶于有机溶剂(例如丙酮)。乙炔是一种不稳定的化合物，受热时可分解为碳和氢，同时放出大量的热量。



$$HC\equiv CH \longrightarrow 2C + H_2 \qquad \Delta H = -227\ kJ/mol$$

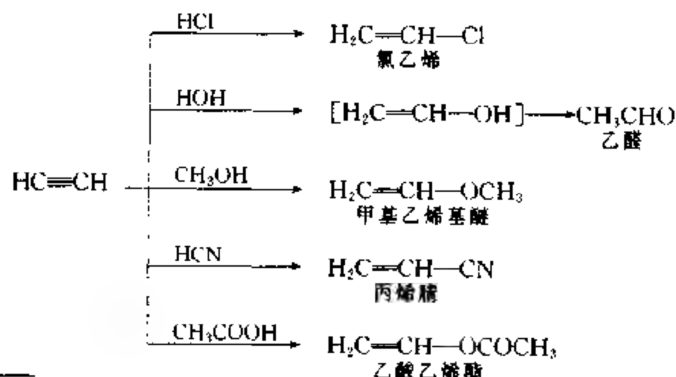
如果在加压的情况下，常温即可发生上述反应，分解时所释放的大量热量会引起爆炸。这就是乙炔在使用、运输或储藏过程中发生爆炸事故的原因。乙炔与一定比例的空气相混，可形成爆炸性的混合物。乙炔的爆炸极限[①] 为3%～80%(体积)。为避免爆炸危险，一般可用浸有丙酮的多孔物质(如石棉、活性炭)吸收乙炔后一起储存在钢瓶中，这样可便于运输和使用。乙炔在燃烧时也放出大量的热量：



$$2CH\equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -270kJ/mol$$

乙炔在氧气中燃烧所形成的氧炔焰的最高温度可达3000℃，因此被广泛地用来熔接或切割金属。

乙炔所以是有机合成的重要基本原料，主要是因为通过叁键加成它可以转变成许多工业上有用的原料或单体。例如：



① 气体状态的化合物与空气混合时，能发生爆炸的极限浓度范围叫做该化合物的爆炸极限。在此浓度范围内，一旦遇到明火，就会使火焰蔓延，发生爆炸。其最低和最高浓度分别称为低限和高限。

这些加成反应一般都需要亚铜盐或汞盐作为催化剂。乙炔和氢卤酸、甲醇、氢氰酸以及乙酸等试剂反应的结果，都是试剂的一个氢原子加在叁键的一个碳原子上，试剂的其余部分加在另一个叁键碳原子上。反应的结果也可以看作是这些试剂的氢原子被乙烯基（ $CH_2{=}CH-$ ）所取代，因此这些反应又叫做乙烯基化反应。乙炔与水的加成，也可以看作是水的乙烯基化反应，得到乙烯醇后再分子重排为乙醛。乙烯基化反应所得到的产物都是乙烯基衍生物，它们往往都是可以发生加成聚合的单体。它们的聚合物大多数是合成树脂、塑料、合成纤维及合成橡胶的原料。它们在工业上的广泛应用可以说明乙炔在工业上的重要性。

（二）二　烯　烃

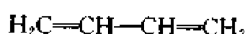
分子中含有不止一个双键的开链烃，按双键数目的多少，分别叫做二烯烃、三烯烃、……以至多烯烃等。其中以二烯烃最为重要。二烯烃的通式也是 C_nH_{2n-2}，和炔烃的通式相同。按分子中两个双键相对位置的不同，二烯烃又可分为下列三类：

（1）累积二烯烃：两个双键连接在同一碳原子上，例如：



丙二烯

（2）共轭二烯烃：两个双键之间，有一个单键相隔，例如：



1,3-丁二烯

（3）隔离二烯烃：两个双键之间，有两个或两个以上的单键相隔，例如：

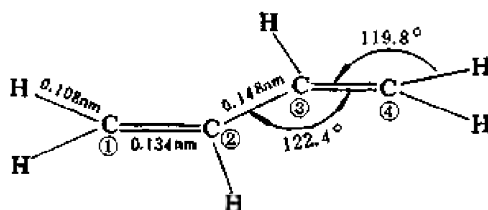


1,4-戊二烯

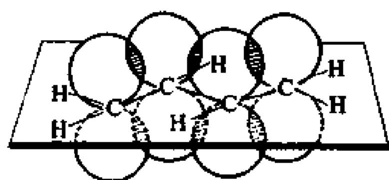
由上面例子中可以看出，二烯烃的命名与烯烃相似，两个双键的位置须以阿拉伯数字标出并列于二烯名称之前。阿拉伯数字也以最小为原则。二烯烃中，累积二烯烃一般不稳定，所以存在不多。隔离二烯烃的结构和性质基本上和烯烃相同，这里不必再加讨论。共轭二烯烃则具有特殊的结构和性质，它除了具有烯烃双键的性质外，还具有特殊的稳定性和加成规律，它在理论研究和工业应用上都有重要地位。本章主要讨论共轭二烯烃。

4.6　共轭二烯烃的结构和共轭效应

1,3-丁二烯是最简单的共轭二烯烃，下面即以它为例来说明共轭二烯烃的结构。由物理方法测得的 1,3-丁二烯的分子结构如下图所示：

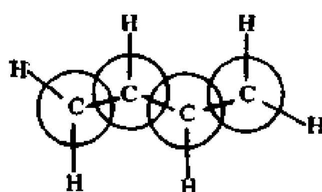


在丁二烯分子中，四个碳原子和六个氢原子都处在同一平面上。这是因为丁二烯的每个碳原子都是 sp^2 杂化的，它们以 sp^2 杂化轨道与相邻碳原子相互交盖形成碳碳 σ 键，与氢原子的 $1s$ 轨道交盖形成碳氢 σ 键。分子中一共形成了三个碳碳 σ 键($C_{sp^2}-C_{sp^2}$)和六个碳氢 σ 键($C_{sp^2}-H_{1s}$)。sp^2 杂化碳原子的三个 σ 键指向三角形的三个顶点，三个 σ 键相互之间的夹角都接近120°。由于每一个碳原子的三个 σ 键都排列在一个平面上，所以就形成了分子中所有的 σ 键都在一个平面上的结构。此外，每一个碳原子都还有一个未参与杂化的 p 轨道，它们都和丁二烯分子所在的平面相垂直，因此这四个 p 轨道都相互平行，不仅在C(1)—C(2)、C(3)—C(4)之间发生了 p 轨道的侧面交盖，而且在C(2)—C(3)之间也发生了一定程度的 p 轨道侧面交盖，但比C(1)—C(2)或C(3)—C(4)之间的交盖要弱一些。



π键所在平面与纸面垂直

图4-6　四个 p 轨道与分子平面垂直而且相互平行



σ键所在平面在纸面上

图4-7　四个 p 轨道相互侧面交盖

由于C(2)—C(3)之间也有 p 轨道交盖，因此C(2)—C(3)之间的电子云密度要比一般 σ 键增大，键长也比一般烷烃中的单键缩短。乙烷碳碳单键的键长为0.154nm，而丁二烯的C(2)—C(3)间的键长为0.148nm，即C(2)—C(3)之间的共价键也具有部分双键的性质。分子中原来的两个碳碳双键也发生了键长的改变，乙烯双键的键长是0.133nm，而这里C(1)—C(2)、C(3)—C(4)的键长却增长为0.134nm。由此可见，丁二烯分子中双键的 π 电子云，并不是像结构式所示那样"定域"在C(1)—C(2)和C(3)—C(4)之间，而是扩展到整个共轭双键的所有碳原子周围，即发生了键的"离域"。显然只有在每个碳原子的 p 轨道都相互平行时，才有可能发生所有相邻 p 轨道之间的相互交盖，才有可能发生键的离域。而共轭二烯烃的单双键相间隔的结构，或称共轭体系的结构，就提供了 p 轨道相互平行的条件。共轭体系的这种特殊结构就决定了共轭二烯烃的性质。

按照分子轨道理论，1，3-丁二烯分子中的四个碳原子的四个 p 原子轨道可以通过线性组合而形成四个分子轨道，其中两个是成键轨道，用 π_1 和 π_2 表示；两个是反键轨道，用 π_3^* 和 π_4^* 表示。这些分子轨道的图形如图4-8所示。每个分子轨道可以容纳两个电子。在基态时，1，3-丁二烯的四个 p 电子分别位于能量低的 π_1 和 π_2 成键轨道上，而 π_3^* 和 π_4^* 反键轨道中无电子存在。在图中，p 原子轨道图形的大小，大致表示它们参与分子轨道组成的比例大小。图形中的虚线，表示垂直于分子平面的节面。在能量最低的 π_1 成键轨道上，分子所在的平面是一个节面，除此之外，就没有其他的节面。π_1 分子轨道图形表示此成键轨道环绕于整个分子周围，各碳原子之间都可认为是成键区域。π_1 成键轨道的能量最低。在 π_2 成键轨道上，除了分子所在平面为一节面外，C(2)—C(3)键轴上还有一个节面，这个成键轨道的能量稍高于 π_1。反键轨道 π_3^* 和 π_4^* 则在键

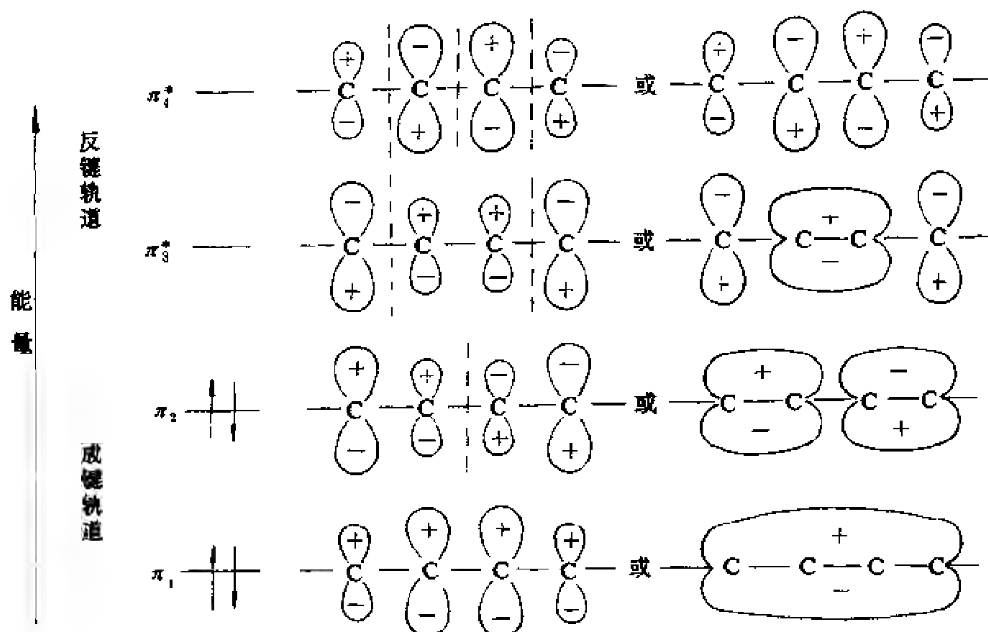


图 4-8 1,3-丁二烯的 π 分子轨道图形

轴上还分别有两个和三个节面,能量更高。有电子占据的 π_1 和 π_2 两个成键轨道的组合,可以说明 1,3-丁二烯分子中各碳原子的成键情况。即 C(2)—C(3)间的电子云密度将比 C(1)—C(2)或 C(3)—C(4)间要小,具体表现在 C(2)—C(3)间的键长大于 C(1)—C(2)间的键长。所以共轭二烯烃中两个双键之间的单键,具有部分双键的性质,从键长的数据(0.148nm)来看,它更接近于一个单键(烷烃碳碳单键键长为 0.154nm、乙烯双键键长为 0.133nm)。以上是根据分子轨道理论中 π 键成键轨道的状态来说明 π 键的离域以及由此产生的对键长的影响。此外,在丁二烯分子中,各个碳原子之间的 σ 键也不同于烷烃碳原子之间的 σ 键。丁二烯的 C(2)—C(3)σ 键是 C_{sp^2}—C_{sp^2} 的 σ 键,而烷烃是 C_{sp^3}—C_{sp^3} 的 σ 键。组成 σ 键的电子杂化状态的变化,必然也会影响键的键长。因此,共轭二烯烃分子的键长以及键的其他性能的变化,是 π 键的离域作用以及 σ 电子的不同的共同结果。

由于形成了成键的分子轨道(π_1 和 π_2),丁二烯共轭体系的能量有所降低。根据分子轨道理论的量子化学计算,四个 p 轨道组成两个离域的成键分子轨道所放出的能量,大于组成两个定域的 π 成键轨道(例如乙烯的 π 键)所放出的能量。这就说明 π 键的离域(即 π 电子扩大它的运动范围)可使体系的能量降低更多,进一步增加了共轭体系的稳定性。共轭体系的这种稳定性可以从烯烃和共轭二烯烃的氢化热数值的比较中显示出来。烯烃氢化时,断裂了一个 π 键,形成了两个 σ 键,有能量放出,这叫做氢化热。表 4-2 中列出了若干烯烃和二烯烃的氢化热数据。

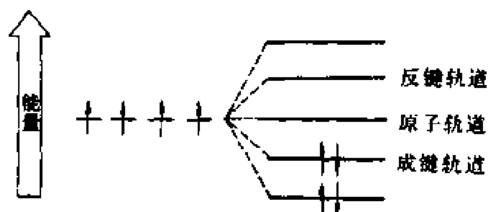


图 4-9 丁二烯的原子轨道和分子轨道能级图

表 4-2　一些烯烃和二烯烃的氢化热

化　合　物	构　造　式	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
丁烯	$CH_3—CH_2—CH═CH_2$	−127
戊烯	$CH_3—CH_2—CH_2—CH═CH_2$	−125
1,4-戊二烯	$CH_2═CH—CH_2—CH═CH_2$	−254
己烯	$CH_3\ CH_2—CH_2—CH_2—CH═CH_2$	−126
1,3-丁二烯	$CH_2═CH—CH═CH_2$	−239
1,3-戊二烯	$CH_3—CH═CH—CH═CH_2$	−226

1,3-戊二烯和 1,4-戊二烯都氢化为戊烷，但从表中可以看出具有共轭双键结构的 1,3-戊二烯的氢化热比不是共轭体系的 1,4-戊二烯的氢化热低 254　226=28kJ/mol。1,3-丁二烯和丁烯的两倍氢化热比较，也低 2×127−239=15 kJ/mol。以上两例中的差值都是共轭体系分子中键的离域而导致分子更稳定的能量，称为离域能，也叫做共轭能或共振能。离域能愈大，表示这个共轭体系更为稳定。

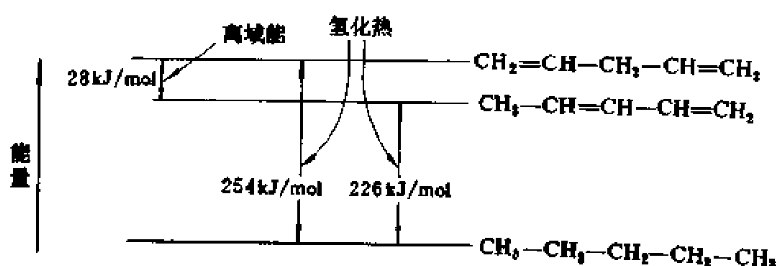


图 4-10　1,3-戊二烯的离域能(共轭能)

丁二烯分子中键的离域以及由之而来的键长的改变、能量的降低或稳定性的增加，都是丁二烯分子共轭体系的结构所造成的。这些都是共轭体系分子的内在性质，它是共轭体系特有的效应或称共轭效应的具体表现。共轭效应也可称为离域效应。单双键交替的共轭体系叫做 π,π 共轭体系，这个体系所表现的共轭效应叫做 π,π 共轭效应。因为在这个体系中，由于键的离域，π 电子的分子轨道遍及整个共轭体系，因此在受到外界试剂的攻击时，其影响可以通过 π 电子的运动迅速地传递到整个共轭体系。电子效应能通过共轭体系而迅速传递，这也是共轭效应的一种主要表现形式，这些将在以后再进行讨论。

4.7　超共轭效应

进一步比较各种二烯烃和烯烃的氢化热(见表 4-3)，可以发现双键碳上有取代基的烯烃和共轭二烯烃的氢化热都比未取代的烯烃和共轭二烯烃的氢化热要小些。这就说明有取代基的烯烃和二烯烃更为稳定。

双键碳上有烷基取代而引起的稳定作用，一般认为也是由于电子的离域而导致的一种效应，但这是双键的 π 电子云和相邻的 α 碳氢 σ 键电子云相互交盖而引起的离域效应。以丙烯为例

表 4-3　氢化热的比较

化　合　物	$\Delta H/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
$CH_2=CH_2$	−137
$CH_3-CH=CH_2$	−126
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	−112
$CH_2=CH-CH=CH_2$	−239
$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	−226
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	−226

(见图 4-11)，丙烯的 π 轨道与甲基 C—H 的 σ 轨道的交盖，使原来基本上定域于两个原子周围的 π 电子云和 σ 电子云发生离域而扩展到更多原子的周围，因而降低了分了的能量，增加了分子的稳定性。从离域这个意义上讲，它与共轭二烯烃的共轭效应是一致的。但和一般共轭效应不同的是，它涉及的是 σ 轨道与 π 轨道之间的相互作用，这种作用比 π 轨道之间的作用要弱得多，我们把这种离域效应叫做超共轭效应，也叫做 σ,π 共轭效应。

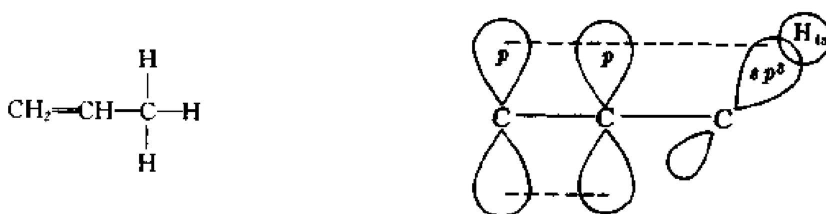
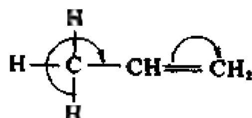


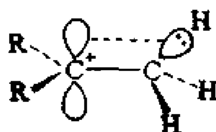
图 4-11　丙烯的 π 键和 α 碳氢 σ 键的超共轭效应

这种超共轭效应常用下式表示：



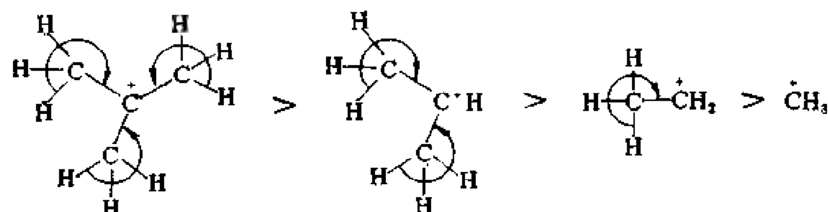
由于 σ 电子的离域，上式中 C—C 单键之间电子云密度增加，反映在丙烯 C—C 单键的键长缩短为 0.150nm(一般烷烃的 C—C 单键键长为 0.154nm)。

在上一章中讨论碳正离子的相对稳定性时(见 3.6.2)，我们曾说叔碳正离子的稳定性是甲基具有给电子性所致，其实这里也是超共轭效应的结果。碳正离子的带正电的碳原子具有三个 sp^2 杂化轨道，此外还有一个空 p 轨道。与碳正原子相连烷基的碳氢 σ 键可以和此空 p 轨道有一定程度的相互交盖，这就使 σ 电子离域并扩展到空 p 轨道上。这种超共轭效应的结果使碳正原子的正电荷有所分散(分散到烷基上)，从而增加了碳正离子的稳定性。



和碳正原子相连的 α 碳氢键越多，也就是能起超共轭效应的碳氢 σ 键越多，越有利于碳正原

子上正电荷的分散，就可使碳正离子的能量更低，更趋于稳定。比较伯、仲、叔碳正离子，叔碳正离子的碳氢 σ 键最多，仲碳正离子其次，伯碳正离子更次，而 CH_3^+ 则不存在碳氢 σ 键，因而也不存在超共轭效应。所以碳正离子的稳定性次序是：$3°R^+>2°R^+>1°R^+>CH_3^+$。



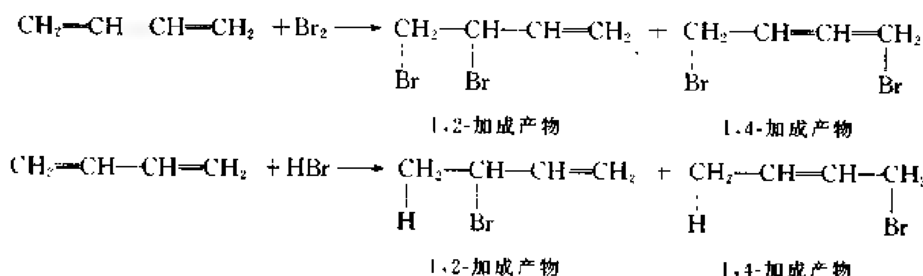
4.8 共轭二烯烃的性质

共轭二烯烃的物理性质和烷烃、烯烃相似。碳原子数较少的二烯烃为气体。例如 1，3-丁二烯为沸点 −4℃ 的气体。碳原子数较多的二烯烃为液体，如 2-甲基-1，3-丁二烯为沸点 34℃ 的液体。它们都不溶于水而溶于有机溶剂。

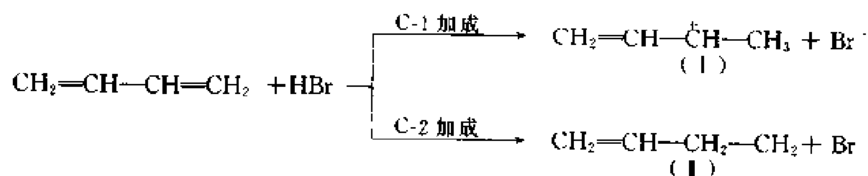
共轭二烯烃具有烯烃双键的一些化学性质，但由于是共轭体系，在加成和聚合反应中，又具有它特有的一些规律。

4.8.1 1，2-加成和 1，4-加成

共轭二烯烃和卤素、氢卤酸都容易发生亲电加成，但可产生两种加成产物，如下式所示。

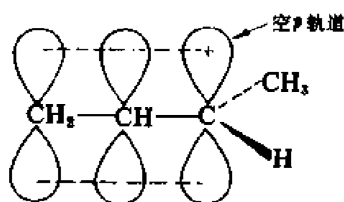


1，2-加成产物是一分子试剂在同一个双键的两个碳原子上的加成。1，4-加成产物则是一分子试剂加在共轭双键的两端碳原子上（即 C-1 和 C-4 上），这种加成结果使共轭双键中原来的两个双键都变成了单键，而原来的单键[C(2)—C(3)]则变成了双键。1，3-丁二烯所以有这两种加成方式，是和它的共轭体系的结构密切相关的。例如与 HBr 的加成，它也是分两步进行的。第一步反应是亲电试剂 H^+ 的进攻，加成可能发生在 C-1 上或 C-2 上，先生成相应的碳正离子（Ⅰ）或（Ⅱ）：



碳正离子（Ⅰ）可看作是烯丙基碳正离子（$CH_2═CH—\overset{+}{C}H_2$）的一个氢原子被 $—CH_3$ 取代而成。

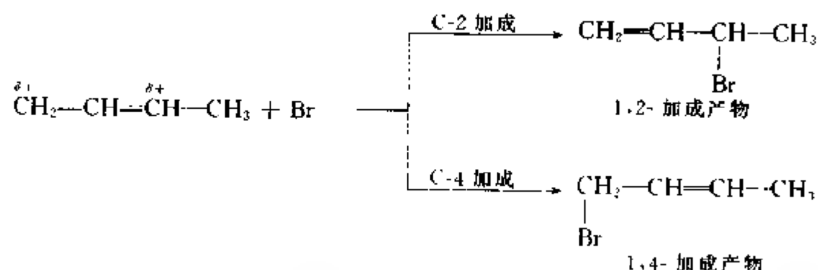
烯丙基碳正离子的每一个碳原子上都有 p 轨道，其中两个是组成双键的 p 轨道，一个是带正电碳原子的空 p 轨道。这些 p 轨道可以相互交盖，发生了键的离域而使这个碳正离子趋向稳定。碳正离子(Ⅰ)即是甲基取代的烯丙基碳正离子，它和烯丙基碳正离子相似，也是比较稳定的。



这种由 π 键的 p 轨道和碳正离子中 sp^2 碳原子的空 p 轨道相互平行且交盖而成的离域效应，叫做 p,π 共轭效应。可以在构造式中以箭头来表示 π 电子的离域。在下式中可以看到，由于离域的结果，原来带正电荷的碳原子(C-2)，虽然正电荷分散，但仍带有部分正电荷，而双键碳原子(C-4)也因此而带了部分正电荷。



由于碳正离子(Ⅱ)不存在这样的离域效应，所以碳正离子(Ⅰ)要比碳正离子(Ⅱ)稳定。丁二烯的第一步加成总是要生成稳定的碳正离子(Ⅰ)。也就是说，第一步反应总是发生在末端碳原子C-1上，生成碳正离子(Ⅰ)。在加成反应的第二步中，带负电的溴离子就加在C-2或C-4上，分别生成1,2-加成产物或1,4-加成产物。



按照分子轨道理论，烯丙基碳正离子的每一个碳原子都有一个 p 轨道，这三个 p 轨道可以组成下列三个分子轨道(见图 4-12)。图中 p 原子轨道图形的大小，大致表示它们参与分子轨道组成比例的大小。但在一般图形表示中，烯丙基碳正离子或其他 p,π 共轭体系的各 p 轨道图形都可以简示为同等大小。其中 ψ_1 是能量较低的成键轨道。由于烯丙基碳正离子只有两个 p 电子，在基态时它们只占据能量最低的成键轨道 ψ_1。在这个成键轨道上，两个 p 电子分布在三个碳原子周围。如图所示，中间碳原子周围的电子云密度更大一些。这个共轭体系从整体来讲，是缺电子的或带正电荷的，但正电荷并不局限在某一个碳原子上。量子化学的计算表明，在两端碳原子上带的正电荷更多一些。

共轭二烯烃的亲电加成产物中，1,2-加成和1,4-加成产物之比，按二烯烃的不同结构以及

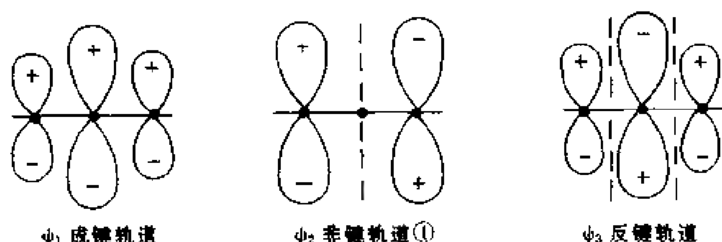
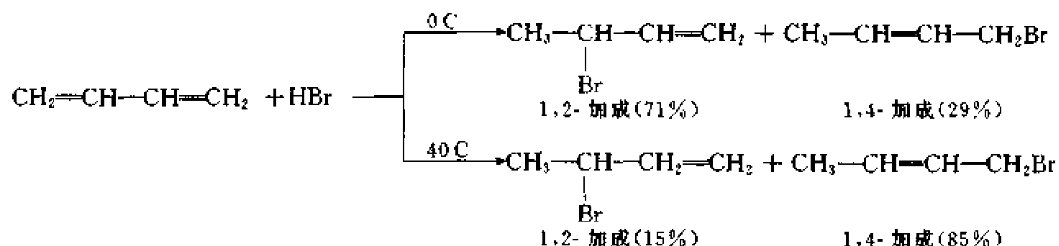


图 4-12　烯丙基的分子轨道图形

所用试剂和反应条件(如溶剂、温度、反应时间等)的不同而变化。例如 1,3-丁二烯与 HBr 的加成,在不同温度下进行反应,可得到不同的产物比:



但如将 0℃时反应所得到的产物,再在 40℃较长时间加热,也可获得 40℃时反应的产物比例,即其中 85%是 1,4-加成产物,15%是 1,2-加成产物。

反应的热力学控制和动力学控制:上述反应中,在 0℃时可生成较多的 1,2-加成产物,这说明 1,2-加成的反应速度比较快。40℃反应时,生成的 1,4-加成产物比较多,这是因为 1,4-加成产物更稳定些,所以首先生成的 1,2-加成产物在 40℃时一部分转变为更稳定的 1,4-加成产物。低温(0℃)生成的加成产物,经过足够时间的加热之后,仍可以达到 40℃反应时所得到的同样组成比,这是因为 1,2-加成产物转变为 1,4-加成产物的反应是可逆的。在较高温度(40℃)及足够长的时间下,反应可达到动态平衡,达到动态平衡时,各种产物的组成比是恒定的,所以最后得到了同样组成比的产物,即较多的(85%)比较稳定的 1,4-加成产物。

图 4-13 表示,1,3-丁二烯与 HBr 加成反应进程和能量的关系。由图可以看出,生成 1,2-加成产物的反应速度比较快,是因为中间体碳正离子和溴离子反应生成 1,2-加成产物的活化能较低。

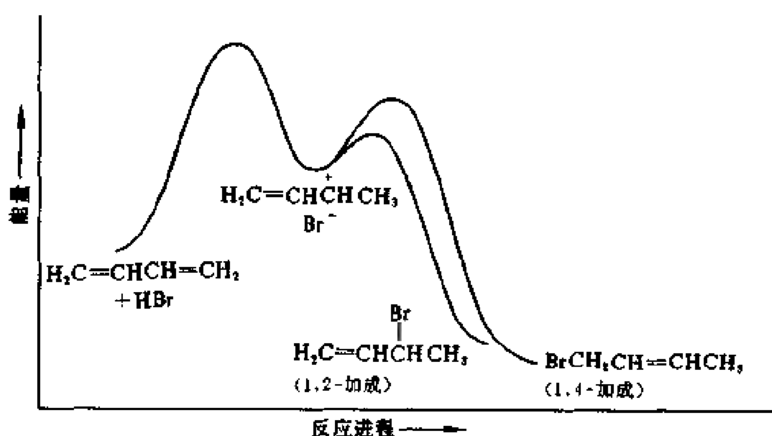
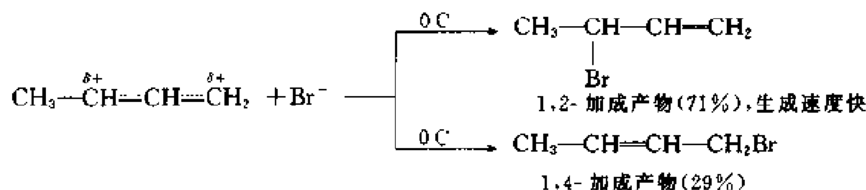


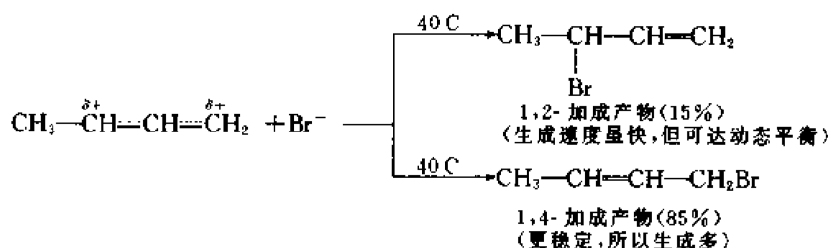
图 4-13　丁二烯与 HBr 亲电加成的反应进程

① 能量和 p 原子轨道相等的分子轨道叫做非键轨道。

由于活化能低，所以在低温时，1,2-加成产物的生成比较快，它是反应的主要产物。



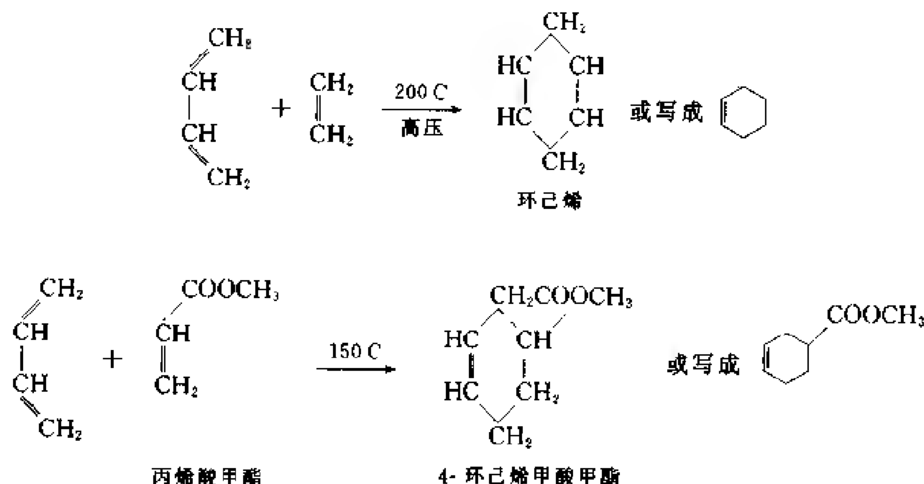
在较高温度(40 C)时，碳正离子有条件获得更多的能量，可以满足1,4-加成所需要的较高活化能，且1,4-加成产物又更稳定，所以容易生成1,4-加成产物。此外，在比较高温度下，1,2-加成的逆反应速度也增加，先生成的1,2-加成产物可以迅速逆转为碳正离子，这就有利于再生成更多的比较稳定的1,4-加成产物，因此在到达动态平衡时，更稳定的1,4-加成产物是反应的主要产物。



在有机反应中，如果产物的组成分布是由各产物的相对生成速度所决定，如上述低温时的加成反应那样，这个反应就称为受动力学控制的反应。如果产物的组成是由各产物的相对稳定性所决定的(即由各产物的生成反应的平衡常数之比所决定的)，如上述高温时的加成反应那样，这个反应就称为受热力学控制的反应。

4.8.2 双烯合成——狄尔斯-阿尔德反应

共轭二烯烃可以和某些具有碳碳双键的不饱和化合物进行1,4-加成反应，生成环状化合物，这个反应叫做双烯合成，又叫狄尔斯-阿尔德反应①。例如：



双烯合成中，就反应物的结构而言，最简单的是1,3-丁二烯和乙烯的反应，但这个反应需要的反应条件比较高，一般需要高温高压，产率也比较低。

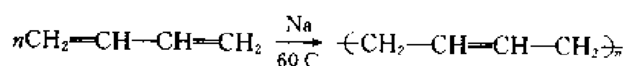
① 某些炔烃也可以进行狄尔斯-阿尔德反应。

在双烯合成中，能和共轭二烯烃反应的重键化合物常叫做亲双烯体，例如上述两例中的乙烯和丙烯酸甲酯。实践证明，当亲双烯体的双键碳原子上连有吸电子基团（—CHO、—COR、—COOR、—CN、$—NO_2$ 等）时，反应比较容易进行。

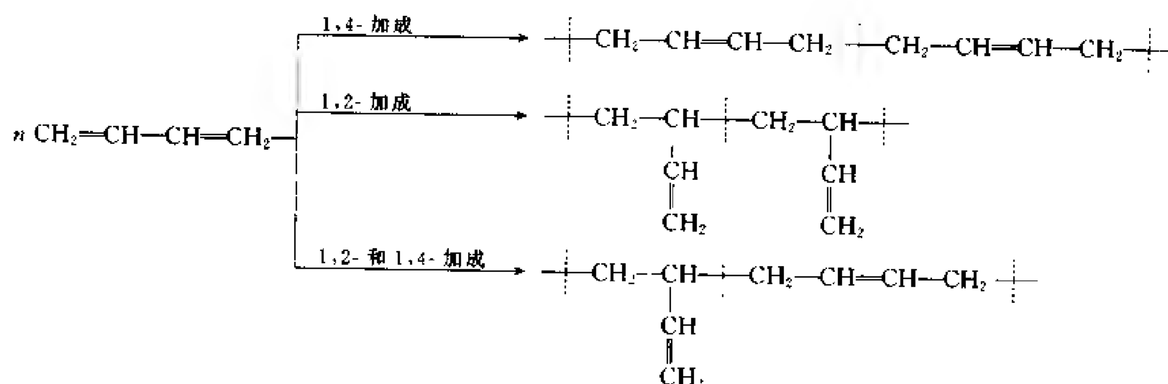
双烯合成在有机合成中有广泛应用，在理论研究上也有一定的意义。它不是离子型反应，也不是自由基型反应，而是不生成活性中间体且又一步完成的协同反应（参见选读材料Ⅱ）。

4.8.3 聚合反应

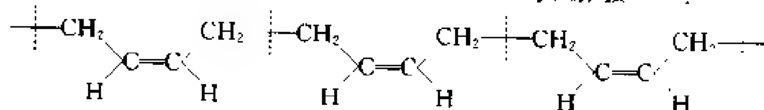
在催化剂存在下，共轭二烯烃可以聚合为高分子化合物。例如1,3-丁二烯在金属钠催化下，聚合成聚丁二烯。这种聚合物具有橡胶的性质，即它具有伸缩和弹性，所以也叫做弹性体。它是最早发明的合成橡胶，又称为丁钠橡胶。



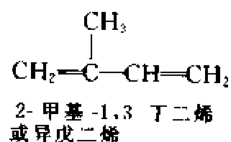
上式中的聚合物可以看作是丁二烯单体分子间的1,4-加成产物。但实际的反应并不如此单纯。除上述各单体分子之间的1,4-加成外，还可能有分子之间的1,2-加成，以及1,2-与1,4-加成，即一个分子的C-1、C-2与另一个分子的C-1、C-4发生加成。



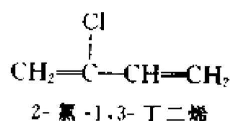
由于最终得到的是以各种加成方式聚合的混合产物，这种丁钠橡胶的性能并不理想。近年来，随着催化剂和聚合反应研究的发展，工业上使用齐格勒-纳塔催化剂（参见3.6.7节）可以使1,3-丁二烯基本上都是按1,4-加成方式聚合，所得的聚丁二烯称为顺-1,4-聚丁二烯，简称顺丁橡胶。



由上式可以看出，双键上的较小基团都在双键的同一侧，所以简称为顺式。除1,3-丁二烯外，下面两种丁二烯也可聚合而得到合成橡胶。



2-甲基-1,3-丁二烯
或异戊二烯

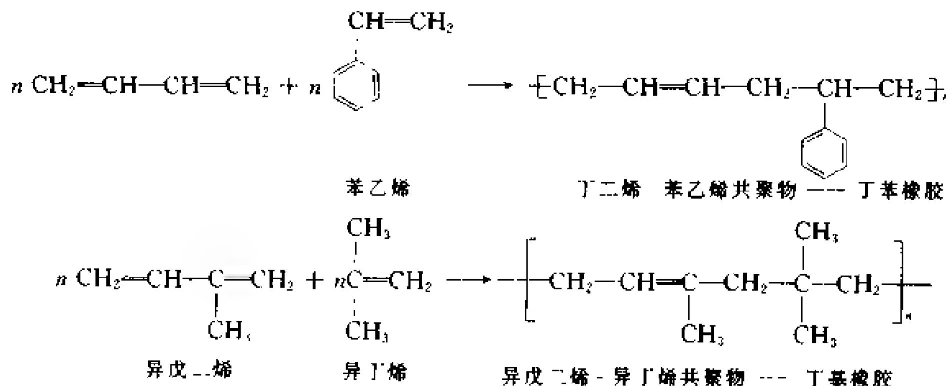


2-氯-1,3-丁二烯

同样，在这些聚合产物中，1,2-和1,4-加成产物的比例以及顺式、反式产物的比例也都会影响聚合物的性质。而产物的组成又往往由不同的反应条件，特别是由催化剂的性质所决定。所以反应

条件和催化剂种类的选择，对这些聚合反应来说都是非常重要的。

共轭二烯烃还可以和其他双键化合物共同聚合（共聚）成高分子聚合物，例如：

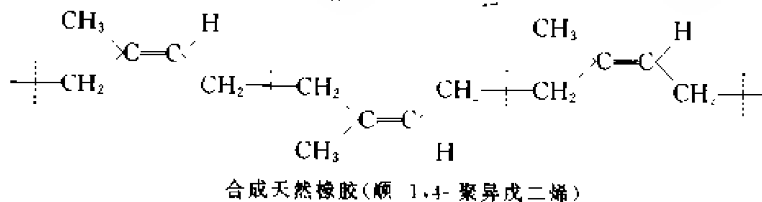


这两种共聚物弹性体都是目前工业上应用很广产量很大的合成橡胶，前者称为丁苯橡胶，后者称为丁基橡胶。

4.9 天然橡胶和合成橡胶

由橡胶树得到的白色胶乳，经脱水加工，凝结成块状的生橡胶，这就是工业上橡胶制品的原料——天然橡胶。

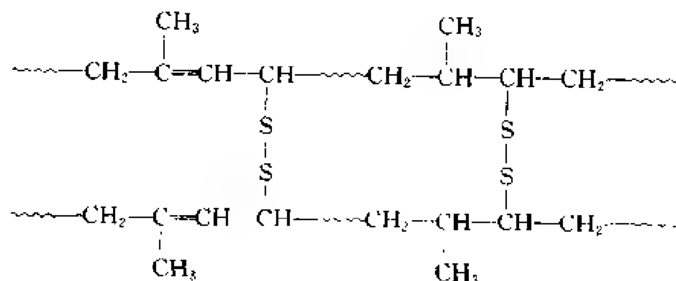
天然橡胶在隔绝空气的条件下加热，分解成异戊二烯。而异戊二烯在一定条件下可以聚合成与天然橡胶性质相似的聚合物，因此可以认为，天然橡胶就是异戊二烯的聚合物。对天然橡胶结构的进一步研究，认为天然橡胶可以看作是由异戊二烯单体1,4-加成聚合而成的顺-1,4-聚异戊二烯。聚合物分子中，双键上的较小取代基都位于双键的同侧，如下式所示：



合成天然橡胶（顺-1,4-聚异戊二烯）

近年来，利用齐格勒-纳塔催化剂，从异戊二烯单体聚合而得的顺1,4-聚异戊二烯，它的性能已与天然橡胶近似，有时也称这种工业产品为合成天然橡胶。

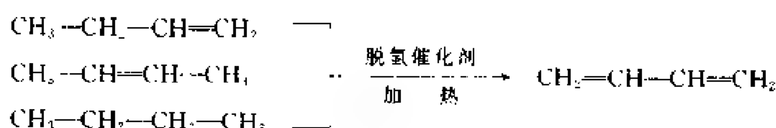
纯粹的天然橡胶，软且发粘，必须经过“硫化”处理后才能进一步加工为橡胶制品。所谓“硫化”就是将天然橡胶与硫或某些复杂的有机硫化合物一起加热，发生反应，使天然橡胶的线状高分子链被硫原子所连结（交联）。硫桥可以发生在线状高分子链的双键处，也可以发生在双键旁的α碳原子上。硫化后的结构如下式所示：



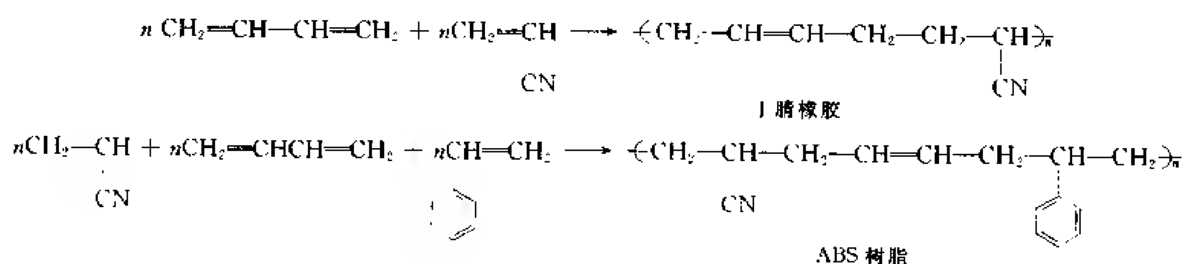
硫化使线状高分子通过硫桥交联成相对分子质量更大的体型分子,这样就克服了原来天然橡胶粘软的缺点,产物不仅硬度增加,而且仍保持弹性。

天然橡胶无论在数量或质量上都不能满足现代工业对橡胶制品的大量需要,因此出现了模拟天然橡胶的结构,主要以1,3-丁二烯、异戊二烯或2-氯-1,3-丁二烯等为单体的聚合物,都称之为合成橡胶。合成橡胶也可以由二烯烃和其他双键化合物如苯乙烯等共聚而成。此外,也有用其他单体为原料共聚而成的,例如有机硅橡胶(见20.4.3)、聚氨基甲酸酯橡胶(简称聚氨酯橡胶,见15.13)等。合成橡胶不仅在数量上弥补了天然橡胶的不足,而且各种合成橡胶往往有它自己的独特优异性能,例如耐磨、耐油、耐寒或不同的透气性等,更能适应工业上对各种橡胶制品的不同要求。但有些因成本较高,影响产量,而未能普遍应用。

丁二烯和异戊二烯是合成橡胶工业上最重要的两种原料。1,3-丁二烯主要由石油裂解而得到的C_4馏分(丁烯、丁烷等)进一步脱氢而得。



石油化工的发展保证了丁二烯的大量而又低廉的供应,因而丁二烯是工业上比较理想的合成橡胶原料。以丁二烯为单体的聚合或共聚而得的合成材料,除丁钠、顺丁、丁苯橡胶之外,还有丁腈橡胶、ABS树脂[1]等。



合成橡胶的另一重要原料异戊二烯,也可以以石油裂解产物中相应馏分的异戊烷、异戊烯部分脱氢而得,或由更低级的烯烃(如丙烯)通过一系列反应制得。

(三)红外光谱

有机化合物分子结构的测定,是研究有机化合物的重要组成部分。有机化合物的结构、性质和合成的研究是相辅相成的。性质和合成的研究帮助了人们对结构的认识。反之,对结构的深入了解,又必然会促进性质和合成研究的进展。长期以来,确定一个有机化合物的结构主要依靠化学方法,即主要从有机化合物的化学性质和合成来获得对结构的认识。对于比较复杂的分子来说,需要通过多种化学反应,实验工作比较繁复,分析样品的数量不能太少,往往需要较长的时间才能完成。

近年来,运用物理方法来测定有机化合物的结构有了很大的进展。物理方法的特点是一般只

[1] ABS是单体丙烯腈(Acrylonitrile)、丁二烯(Butadiene)和苯乙烯(Styrene)的缩写名词。

需微量样品，就可以很快获得可靠的分析数据，这就弥补了化学方法繁复费时的不足。现在，许多物理仪器已成为研究有机化合物不可缺少的实验设备。物理方法中，红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱及质谱等波谱方法使用更为普遍。本书主要介绍在我国更为普遍的红外光谱及核磁共振谱两种方法。在选读材料Ⅲ和Ⅳ中也简要介绍质谱和紫外光谱以供参考。

4.10 电磁波谱的概念

电磁波或称电磁辐射，包括了从波长极短的宇宙线到波长较长的无线电波的极为宽广的范围。电磁波的波长(λ)越短，则频率(ν)越高，具有的能量(E)也越大①。

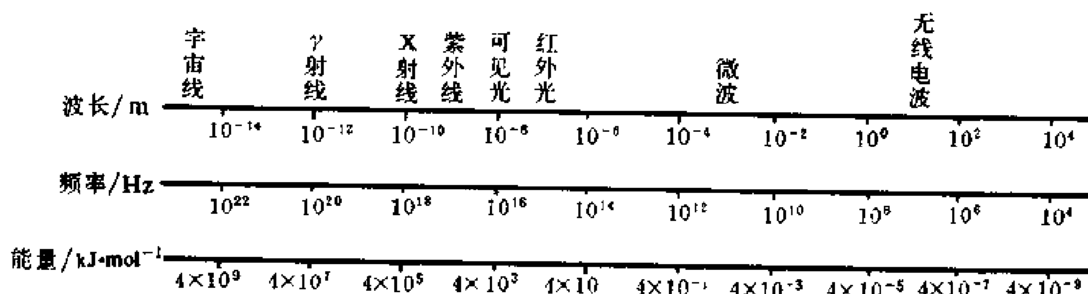


图 4-14 电磁波谱

可见光及其附近的电磁波，如紫外光、红外光等的波长，一般用 μm(微米)或 nm(纳米)② 来表示；频率的大小则常用波数(σ, cm^{-1})③ 来表示。

当电磁波照射物质时，物质可以吸收一部分辐射。吸收的辐射能量可以激发分子中的电子(主要是外层价电子)跃迁到较高的能级或增加分子中原子的振动和转动能量。只有辐射光的能量正好等于电子的较高和较低两个能级之差(即 $\Delta E=E'-E''$④)时辐射能才能被吸收，即分子吸收辐射能是量子化的。对某一分子来说，它只能吸收某些特定频率的辐射，因为只有这个特定频率辐射的能量才能引起分子中电子的跃迁或振动能量和转动能量的变化。因此，一个分子对于不同波长辐射的吸收，也即对于具有不同频率、因而具有不同光量子能量辐射的吸收是不一样的。如果把某一有机化合物对不同波长辐射的吸收情况(以透射率%⑤ 或吸光度⑥ 表示)记录下来，

---

① 频率 $\nu=\frac{c}{\lambda}$。c 为光速，即 3×10^{10} cm/s。频率即每秒波振动的次数，其单位为 Hz(赫兹) 能量 $E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$。$\lambda$ 与 E 成反比。

② $1\mu m=10^{-6}m=10^{-3}mm=1000nm$。

③ 波数 $\sigma=\frac{1}{\lambda}$，即每厘米波长的数目。例如波长 $\lambda=3.0\mu m$ 则波数 $\sigma=\frac{1\times10^4}{3}=3333cm^{-1}$。

④ E'为较高级能量，E''为基态或较低级能量。由于分子的总能量 $E=E_{电子}+E_{振动}+E_{转动}$，所以 $\Delta E=E'-E''=E'_{电子}-E''_{电子}+E'_{振动}-E''_{振动}+E'_{转动}-E''_{转动}$。

⑤ 透射率又称透射百分率，$T=\frac{I}{I_0}\times100$，I_0 为入射光强度，I 为透射光强度。

⑥ 吸光度 $A=\lg\frac{I_0}{I}$，I_0 为入射光强度，I 为透射光强度。

就成为这一化合物的吸收光谱——例如红外光谱、紫外光谱等。吸收光谱与分子结构的关系是非常密切的。一个有机化合物有它自己一定的吸收光谱。和其他物理性质一样，可以认为吸收光谱也是一个有机化合物的固有性质——即有机化合物对光的吸收性质，因此吸收光谱可以作为鉴定一个有机化合物的重要依据。

图 4-15 表示一个分子在吸收各种不同波长的辐射后发生的变化。

波长/nm 波长/μm	100 0.1	200 0.2	400 0.4	780 0.78	3	30	300
光谱区域	X光	远紫外光	紫外光	可见光	红外光：近红外	红外光：中红外	红外光：远红外	微波
吸收光能后的变化	内层电子跃迁	价电子跃迁			分子振动及转动能级的变化			分子转动能级变化
波数/cm^{-1}	10^{-5}	5×10^{-4}	2.5×10^{4} 25800	12820	3333	333	33

图 4-15　分子吸收光能后的变化

4.11　红外光谱

一定波长的电磁波代表一定的辐射能量。红外光的波长较长，它的频率和能量只能使分子发生振动及转动能级的变化，所以红外光谱主要反映了分子振动能级的变化[①]。红外光可进一步划分为：

近红外($\lambda=0.78\sim3\mu m$，$\sigma=12820\sim3333cm^{-1}$)

中红外($\lambda=3.0\sim30\mu m$，$\sigma=3333\sim333cm^{-1}$)

远红外($\lambda=30\sim300\mu m$，$\sigma=333\sim33cm^{-1}$)

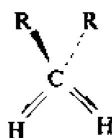
一般的红外吸收光谱，主要是指中红外范围而言，波数一般在 400～4000cm^{-1}(相当于 4～42kJ/mol 能量)。谱图是以波长(μm)及波数(cm^{-1})为横坐标，表示吸收带的位置，以透射率($T\%$)为纵坐标，表示光的吸收强度。整个吸收曲线反映了一个化合物在不同波长的光谱区域内吸收能力的分布情况。由于纵坐标是透射率，所以光被吸收愈多，透射率愈低，曲线的低谷表示它是一个好的吸收带。

4.11.1　分子振动、分子结构与红外光谱

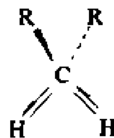
由吸收红外光而引起的分子振动，包括键的伸缩振动和键的弯曲振动。下式表示键的两种伸缩振动。

---

① 分子振动变化时，一般也伴随着分子的转动变化，所以红外光谱实际应是分子的振动和转动能级变化总和的谱图。

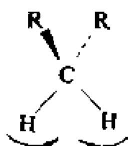


对称伸缩振动

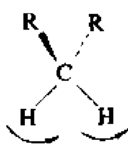


不对称伸缩振动

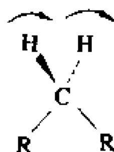
一般用直线表示处在平面上的键(如上式中的两个 C—H 键)、虚线表示指向纸面后的键、楔形线则表示指向纸面之上的键。这样的结构式表示了中间碳原子四个共价键的立体形式。由上式可以看出,键的伸缩振动只改变瞬时间的键长,但并不改变键角。键的弯曲振动则是在不改变键长的情况下,发生了键角的改变。例如:



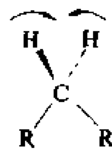
平面剪式弯曲振动①



平面摇摆弯曲振动②



平面外摇摆弯曲振动③



平面外扭曲弯曲振动④

一个多原子的有机化合物分子可能存在很多振动方式,但并不是所有的分子振动都能吸收红外光。当分子的振动不致改变分子的偶极矩时,它就不能吸收红外辐射,即它不具有红外活性,当然也就没有相应的吸收谱带。只有使分子的偶极矩发生变化的分子振动才具有红外活性。分子中极性基团的振动特别容易发生比较显著的红外吸收。由于多原子分子可能存在的分子振动方式很多,所以它的红外光谱总是非常复杂,要从理论上全面分析一个红外吸收光谱是比较困难的。但在大量研究有机化合物红外光谱的基础上,化学家可以识别在一定频率范围内出现的谱带是由哪些化学键或基团的振动所产生的。相同的官能团或相同的键型往往具有相同的红外吸收特征频率。因此,一个有机化合物的红外吸收光谱对于有机化合物的结构测定可以有很大的帮助。表 4-4 示出红外光谱中各种键吸收谱带的区域。表 4-5 示出红外光谱中各种键由伸缩振动引起的特征频率。

表 4-4 红外光谱中各种键吸收谱带的区域

波数/cm	3700—2800	2800—2400	2400—1900	1900—1500	1500—500
键型和振动类型	Y—H 键伸缩振动		Y≡Z 叁键和累积双键伸缩振动	Y=Z 双键伸缩振动	单键和重键的弯曲振动 较重原子参与的共价键伸缩振动

Y=C,O,N; Z=C,N,

① scissoring(in-plane)。
② rocking(in-plane)。
③ wagging(out-of-plane)。
④ twisting(out-of-plane)。

表 4-5 红外吸收的特征伸缩频率

键型	化合物类型	σ/cm⁻¹
(1) C—H		
(a) C_{sp^3}—H	烷烃	2800～3100
(b) C_{sp^2}—H	烯烃、芳烃	3000～3100
(c) C_{sp}—H	炔烃	3200～3350
(2) C—C		
(a) C—C	烷烃	750～1200
(b) C═C	烯烃	1600～1680
(c) C≡C	炔烃	2050～2260
(3) C—N		
(a) C—N	伯、仲、叔胺	1030～1230
(b) C═N	希夫碱 $\rangle$C═N—R，肟	1640～1690
(c) C≡N		
(4) C—O	腈	2210～2260
(a) C—O	醇 —C—O—H；醚 —C—O—C—	1020～1275
(b) C═O	醛 —C(═O)—H	1690～1740
	酮 C—C(═O)—C—	1650～1730
	羧酸 —C—C(═O)—O—H；羧酸酯 —C(═O)—O—C—	1710～1780
	酰胺 —C—C(═O)—N—	1650～1690
	酸酐 —C(═O)—O—C(═O)—	1820、1760
	酰卤 C(═O)—X	1800
(5) C—X		
(a) C—F	氟化物	1000～1350
(b) C—Cl	氯化物	600～850
(c) C—Br	溴化物	500～680
(d) C—I	碘化物	200～500

键型	化合物类型	σ/cm^{-1}
(6) N—H		
(a) —C—NH$_2$	伯胺	3400～3500
—C—NH—C—	仲胺	
(b) —C—$\overset{+}{N}$H$_3$	伯、仲、叔胺盐	2250～3200
—C—$\overset{+}{N}$H$_2$—C—		
—C—$\overset{+}{N}$H—C— —C—		
(7) O—H		
(a) ROH，ArOH	醇，酚	3600～3700
(b) R—C(=O)—O—H⋯O	氢键结合的醇、酚 氢键结合的羧酸	3200～3400 2500～3300
(8) N→O		
(a) $\overset{+}{N}$(O)O	硝基化合物	1350，1560
(b) —O—$\overset{+}{N}$(O)O	硝酸酯	1620～1640 1270～1285
(c) —O—N=O	亚硝酸酯	1610～1680，750～815

由表 4-5 可以看出，特征吸收谱带较多地集中在 4000～1250cm^{-1}区域之内，这个区域常称为化学键或官能团的特征频率区。一般说来，振动时偶极矩变化较大的振动产生较强的红外吸收，所以 —$\dot{O}$H 、>C=O 等极性基团都显示较强的吸收峰。分子中的结构影响，例如相邻重键的共轭，氢键或其他分子内或分子间引力的影响，一般都会使吸收谱带稍有移动（向波数略低的方向移动）。分子结构的细微变化常引起 1250～675cm^{-1}区域谱带的变化，这个区域又叫做"指纹区"[1]。和每个人都具有自己特征指纹的情况相似，结构相似的不同化合物可能在非指纹区具有极为相似的红外吸收谱带，但必然会在指纹区表现出它们之间的不同点。由于指纹区的吸收谱带是许多复杂的分子转动和振动的总结果，很难从理论上加以分析，所以对化合物分子中官能团的鉴定来说，意义不大。但对于判断两个样品是不是同一化合物，比较它们的指纹区红外光谱是非常重要的。

4.11.2 脂肪族烃的红外光谱

烷烃的红外光谱可以用正辛烷的图谱（图 4-16）来加以说明。由图可以看出，烷烃的主要吸

[1] 关于指纹区的范围，说法不一，也有以 1200～600cm^{-1}或 1500～600cm^{-1}的区域称为指纹区的。

收峰为 2850～3000cm^{-1}区域的 C—H 伸缩振动，以及在 1500cm^{-1}以下的三个弯曲振动，即 1450～1470cm^{-1}的箭式弯曲振动（ —CH_2— 及 —CH_3 ）、1370～1380cm^{-1}的平面摇摆弯曲振动（ —CH_3 ）和 720～725cm^{-1}的平面摇摆弯曲振动（ —CH_2— ）。由于一般烷烃都有这些谱带，所以从结构测定的角度出发，它们缺少“诊断”价值。虽然有关这方面的深入了解有助于对烷烃结构的判断，例如，如果在同一碳上连有两个甲基时，往往会在 1370～1380cm^{-1}处出现分裂的两条谱带，但一般来说，对烷烃结构的测定，需要其他波谱的配合。

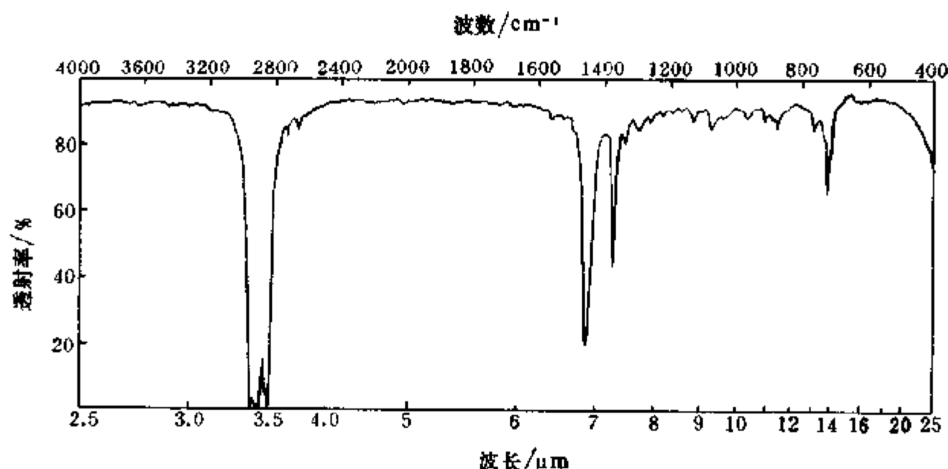


图 4-16 正辛烷的红外光谱

烯烃的 C_{sp^2}—H 键比烷烃的 C_{sp^3}—H 键强，即需要更多的能量才能激发伸缩振动，所以烯烃的 ═C(—)—H 键的吸收峰，和烷烃的 —C(—)—H 键吸收峰相比较，出现在更高的波数区，一般在 3000～3100cm^{-1}左右。C═C 键的伸缩振动在 1600～1680cm^{-1}左右。当双键碳上只有一个烷基时，此吸收峰强度最大。当双键碳上具有更多烷基时，强度即减弱，因为这时的 C═C 键伸缩振动引起偶极矩的变化不大。如果碳碳双键上连有四个烷基时，这个伸缩振动已难于觉察。烯烃 ═C(—)—H 键的平面外弯曲振动位于 700～1000cm^{-1}之间，如表 4-6 所示。表中所列的一些数据，对于烯烃结构测定来说，都是非常有用的。

表 4-6 烯烃 C—H 键的平面外弯曲振动吸收频率

RHC═CH₂ (R, H / H, H) 910cm^{-1},990cm^{-1}	RHC═CHR (顺式：R, R / H, H) 675～725cm^{-1}	R₂C═CHR (R, R / R, H) 790～840cm^{-1}
R₂C═CH₂ (R, H / R, H) 890cm^{-1}	RHC═CHR (反式：R, H / H, R) 970cm^{-1}	R₂C═CR₂ (R, R / R, R) 无

图 4-17 为 1-辛烯的红外光谱。由图可以看出，与双键有关的几个吸收峰，例如 3080cm^{-1}为 ═C(—)—H 键的伸缩振动，1640cm^{-1}为 C═C 键的伸缩振动，1820cm^{-1}、995cm^{-1}和 915cm^{-1}

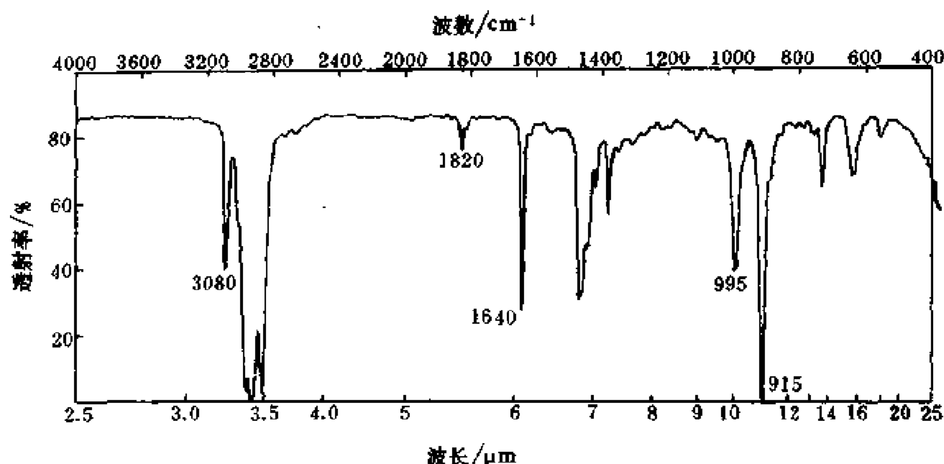


图 4-17 1-辛烯的红外光谱

为 —CH═CH—H 的平面外摇摆弯曲振动。这三个弯曲振动吸收带是末端乙烯基（ R—CH═CH_2 ）的特征频率。

炔烃中，末端炔烃的红外光谱与非末端炔烃有较多的不同。末端炔烃在 $3300cm^{-1}$附近有明显的 ≡C—H 键伸缩振动的吸收谱带，以及在 600～$700cm^{-1}$处的 C—H 键弯曲振动的吸收谱带。C≡C 键伸缩振动则在 2100～$2140cm^{-1}$处。非末端炔烃的 C≡C 键伸缩振动则位在2200～$2260cm^{-1}$，且为一弱的吸收带，往往很难觉察。如果分子完全对称，由于伸缩振动并不导致偶极矩的改变，所以就不存在 C≡C 键伸缩振动的吸收带。图 4-18 和图 4-19 分别为 1-辛炔和 2-辛炔的红外光谱。1-辛炔的红外光谱中，$3320cm^{-1}$处为 ≡C—H 键伸缩振动，$2120cm^{-1}$处为 C≡C 键伸缩振动，$638cm^{-1}$处为 ≡C—H 键的弯曲振动。在 2-辛炔的红外光谱中，由于非末端炔烃不存在 ≡C—H 键，所以不存在 $3320cm^{-1}$和 $638cm^{-1}$处的 ≡C—H 键伸缩振动和弯曲振动的吸收峰。 C≡C 键的伸缩振动也不能察觉。由这两个图的比较可以看出末端炔烃和非末端炔烃红外光谱的不同。

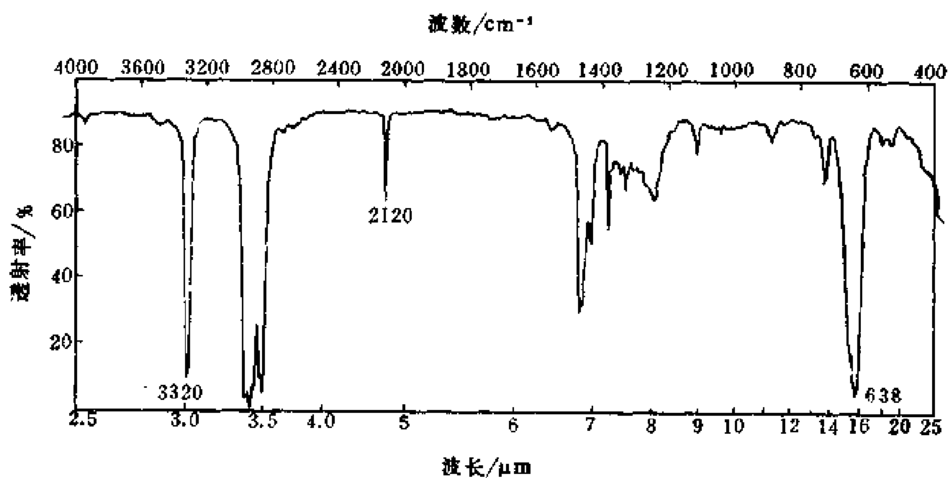


图 4-18 1-辛炔的红外光谱

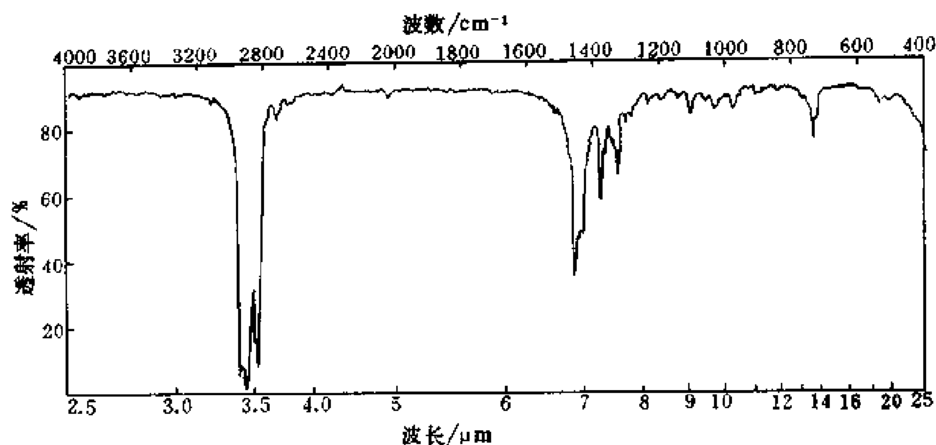


图 4-19　2-辛炔的红外光谱

习　　题

1. 解释下列名词：

共轭效应	互变异构	1,4-加成	亲核加成	乙烯基化反应
氢化热	离域能(共轭能)	超共轭效应	双烯合成	亲双烯体
红外活性	键的伸缩振动	键的弯曲振动		

2. 用系统命名法或衍生命名法命名下列化合物：

(1) $(CH_3)_3C—C\equiv C—CH_2CH_3$　　(2) $HC\equiv CCH_2Br$

(3) $CH_2═CH—C\equiv CH$　　(4) $CH_2═CH—CH_2—CH_2—C\equiv CH$

(5) $CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—C\equiv CCH_2CH_3$　　(6) $CH_3—C\equiv C—\underset{\underset{CH═CH_2}{|}}{C}═CHCH_2CH_3$

(7)

3. 写出下列化合物的构造式：

(1) 4-甲基-1-戊炔　　(2) 3-甲基-3-戊烯-1-炔

(3) 二异丙基乙炔　　(4) 1、5-己二炔

(5) 异戊二烯　　(6) 丁苯橡胶

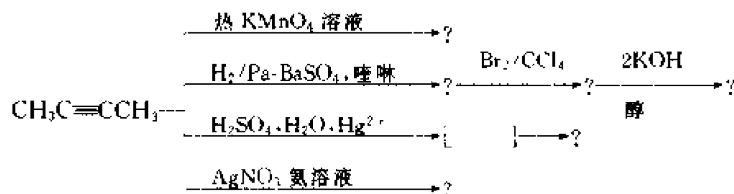
(7) 乙基叔丁基乙炔

4. 写出 1-丁炔与下列试剂作用的反应式。

(1) 热 $KMnO_4$ 溶液　　(2) H_2/Pt　　(3) 过量 Br_2/CCl_4，低温

(4) $AgNO_3$ 氨溶液　　(5) Cu_2Cl_2 氨溶液　　(6) H_2SO_4，H_2O，Hg^{2+}

5. 完成下列反应式。

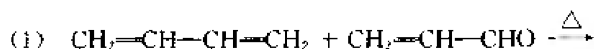


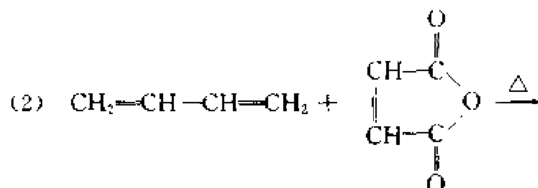
6. 以反应式表示以丙炔为原料，并选用必要的无机试剂，合成下列化合物。

（1）丙酮　　（2）2-溴丙烷　　（3）2,2-二溴丙烷

（4）丙醇　　（5）正己烷

7. 完成下列反应式。

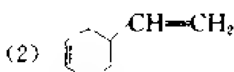




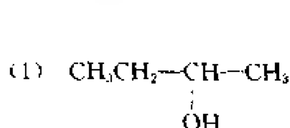
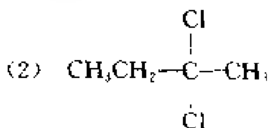
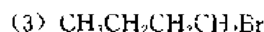




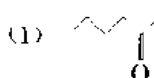
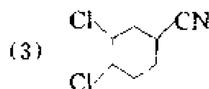
8. 指出下列化合物可由哪些原料通过双烯合成而得。

9. 以反应式表示以乙炔为原料，并可选用必要的无机试剂合成下列化合物。

10. 以四个碳原子及以下烃为原料合成下列化合物。

11. 用化学方法区别下列各组化合物。

（1）乙烷、乙烯和乙炔　　（2）$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$ 和 $CH_3CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

12. 试用适当的化学方法将下列混合物中的少量杂质除去。

（1）除去粗乙烷气体中少量的乙炔　　（2）除去粗乙烯气体中少量的乙炔

13.（1）1,3-丁二烯和 HBr 的 1,2-加成和 1,4-加成，哪个速度快？为什么？

（2）为什么 1,4-加成产物比 1,2-加成产物稳定？

14. 1,3-丁二烯和 HCl 在醋酸中室温时加成可以得到 78% $CH_3\overset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH{=}CH_2$ 和 22% $CH_3CH{=}CHCH_2Cl$ 的混合物，此混合物再经长时间加热或和三氯化铁一起加热，则混合物的组成改变为前者仅占 25%，后者却占 75%。解释原因，并用反应式表示。

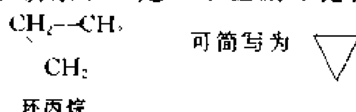
15. 一个碳氢化合物，测得其相对分子质量为 80，催化加氢时，10mg 样品可吸收 8.40mL 氢气。原样品经臭氧化反应后分解，只得到甲醛 $\left(\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}\!\!>C{=}O\right)$ 和乙二醛 $\left(\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}\right)$。问这个烃是什么化合物。

第五章 脂 环 烃

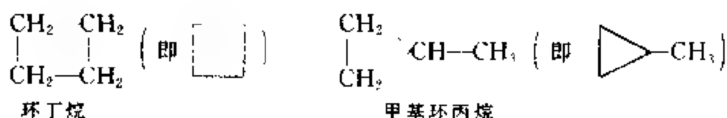
5.1 脂环烃的定义和命名

前面各章讨论的都是开链烃，即脂肪烃。本章所要讨论的是结构上具有环状碳骨架，而性质上与脂肪烃相似的烃类，它们总称为脂环烃。

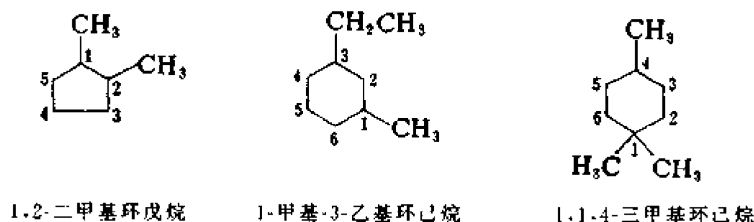
饱和的脂环烃叫做环烷烃。因碳骨架成环，故比烷烃少两个氢原子，其通式与烯烃一样，也是 C_nH_{2n}。最简单的环烷烃含有三个碳原子，是一个三碳环化合物。



它是丙烯的同分异构体。含有三个以上碳原子的环烷烃，除与碳原子数相同的烯烃互为同分异构体外，还有环状的同分异构体。例如，含有四个碳原子的环烷烃就有两种。

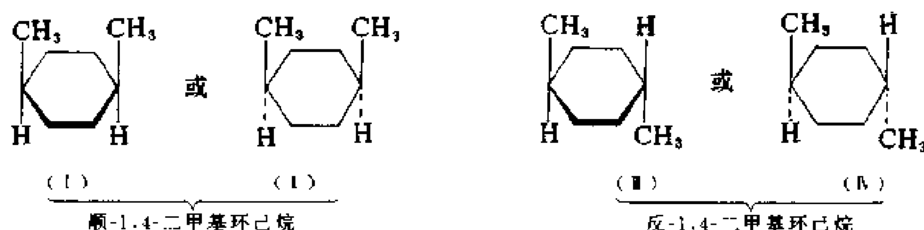


环烷烃的命名与烷烃相似。以碳环作为母体、环上侧链作为取代基命名。环状母体的名称是在同碳直链烷烃的名称之前加一个“环”字。例如，上列三个环烷烃就分别叫做环丙烷、环丁烷和甲基环丙烷。若环上有两个或更多的取代基，命名时应把取代基的位置标出。环上碳原子编号顺序，以取代基所在位置的号码最小为原则。例如：

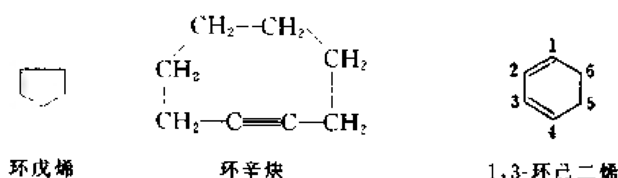


1,2-二甲基环戊烷　　1-甲基-3-乙基环己烷　　1,1,4-三甲基环己烷

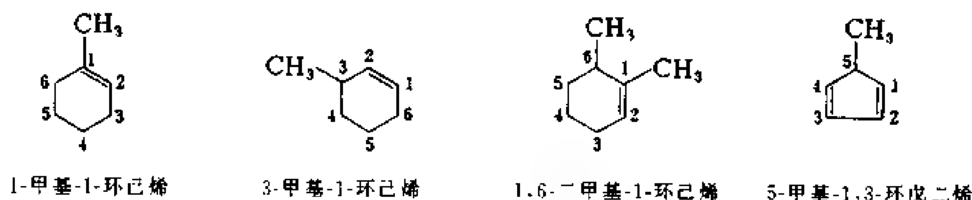
由于碳原子连成环，环上C—C单键不能自由旋转。因此，在环烷烃的分子中，只要环上有两个碳原子各连有不同的原子或基团，就有构型不同的顺反异构体存在。例如，1,4-二甲基环己烷就有顺反异构体。两个甲基在环平面同一边的是顺式异构体，两个甲基分布在环平面两边的是反式异构体。在书写环状化合物的结构式时，为了表示出环上碳原子的构型，可以把碳环表示为垂直于纸面[见下式(Ⅰ)、(Ⅱ)]，将朝向前面(即向着读者)的三个键用粗线或楔形线表示，把碳上的基团排布在环的上边和下边(若碳上没有取代基只有氢原子，也可省略不写)。或者把碳环表示为在纸面上[见下式(Ⅲ)、(Ⅳ)]，把碳上的基团排布在环的前方和后方，用实线表示伸向环平面前方的键，虚线表示伸向后方的键。因此1,4-二甲基环己烷的顺反异构体可分别表示如下：



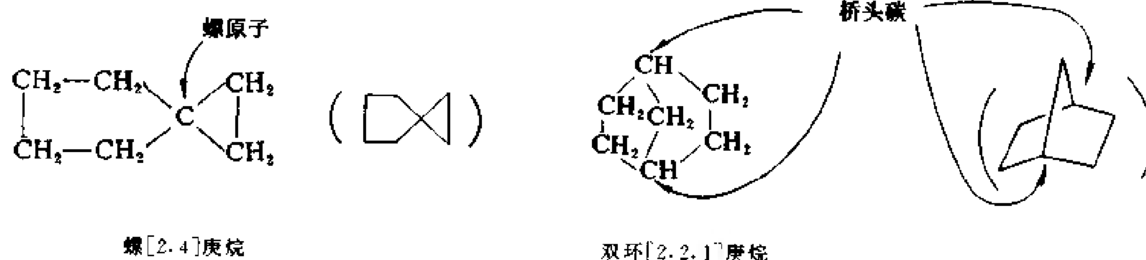
脂环烃的环上有双键的叫做环烯烃。有两个双键和有一个叁键的则分别叫做环二烯烃和环炔烃。它们的命名也与相应的开链烃相似。以不饱和碳环作为母体，侧链作为取代基。环上碳原子编号顺序应是不饱和键所在位置号码最小。对于只有一个不饱和键的环烯(或炔)烃，因不饱和键总是在C(1)—C(2)之间，故双键(或叁键)的位置也可以不标出来。例如：



带有侧链的环烯烃命名时，若只有一个不饱和碳上有侧链，该不饱和碳编号为1；若两个不饱和碳都有侧链，或都没有侧链，则碳原子编号顺序除双键所在位置号码最小外，还要同时以侧链位置号码的加和数较小为原则。例如：



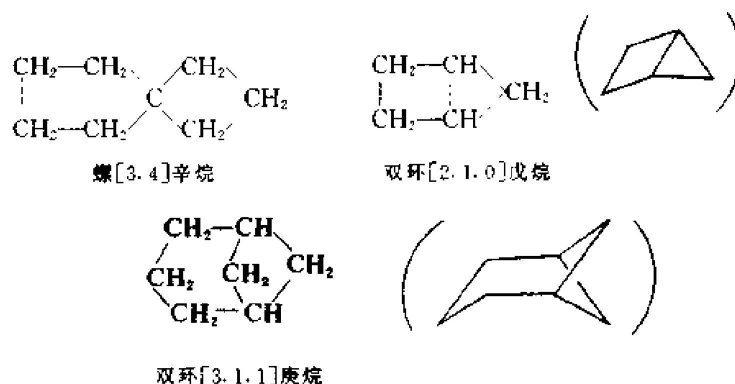
分子中含有两个碳环的是双环化合物。其中两个环共用一个碳原子的叫做螺环化合物；共用两个或更多个碳原子的叫做桥环化合物。例如：



螺环化合物中，两个环共用的碳原子叫做螺原子。命名螺环化合物时，根据组成环的碳原子总数，命名为"某烷"，加上词头"螺"。再把连接于螺原子的两个环的碳原子数目，按由小到大的次序写在"螺"和"某烷"之间的方括号里，数字用圆点分开。

双桥环化合物结构上的共同点是，都有两个"桥头"碳原子(即两个环共用的碳原子)和三条连在两个"桥头"上的"桥"。命名时根据组成环的碳原子总数命名为"某烷"，加上词头"双环"。再把各"桥"所含碳原子的数目，按由大到小的次序写在"双环"和"某烷"之间的方括号里，数字用圆

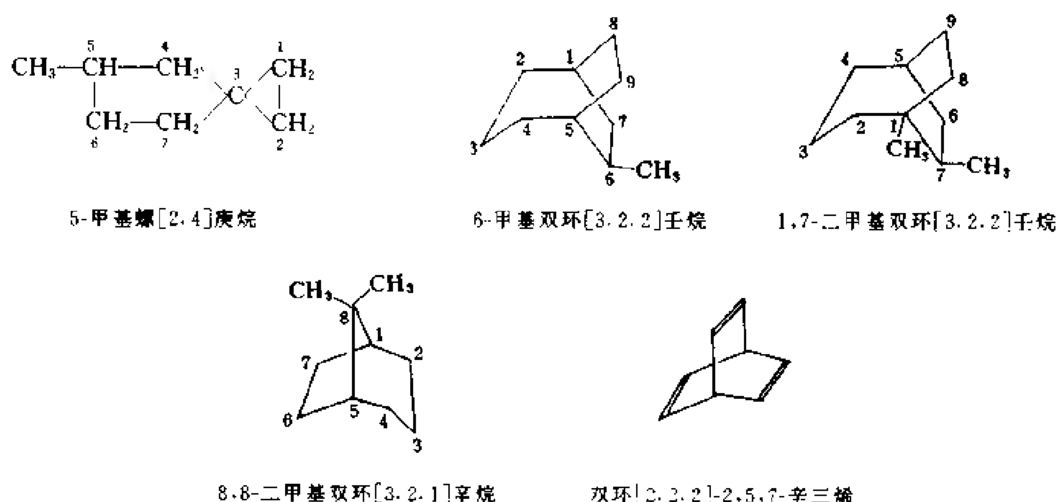
点分开。例如：



螺[3.4]辛烷　　双环[2.1.0]戊烷

双环[3.1.1]庚烷

环上有取代基或不饱和键时，需要把它们的位置表示出来。螺环烃的环上碳原子的编号，从连接在螺原子上的一个碳原子开始，先编较小的环，然后经过螺原子再编第二个环。桥环烃的环上碳原子编号则从一个桥头碳原子开始，先编最长的桥至第二个桥头；再编余下的较长的桥，回到第一个桥头；最后编最短的桥。而编号的顺序，以取代基位置号码加和数较小为原则。例如：



5-甲基螺[2.4]庚烷　　6-甲基双环[3.2.2]壬烷　　1,7-二甲基双环[3.2.2]壬烷

8,8-二甲基双环[3.2.1]辛烷　　双环[2.2.2]-2,5,7-辛三烯

5.2　脂环烃的性质

环烷烃的熔点和沸点都比相应的烷烃高一些，相对密度也比相应烷烃高，但仍比水轻。常见环烷烃的物理常数见表 5-1。

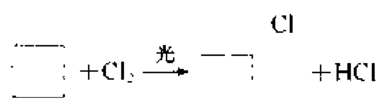
表 5-1　环烷烃的物理常数

化合物	沸点/℃	熔点/℃	相对密度(d_4^{20})
环丙烷	−33	−127	0.689
环丁烷	13	−80	0.689
环戊烷	49	−94	0.746
环己烷	81	6.5	0.778
环庚烷	118	−12	0.810
环辛烷	151	15	0.830

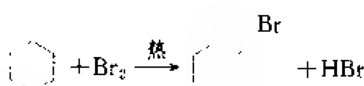
脂环烃的化学性质与相应的脂肪烃类似。但由于具有环状结构，且环有大有小，故还有一些环状结构的特性。

5.2.1 环烷烃的反应

(1) 取代反应 环烷烃与烷烃一样，也是饱和烃。在光或热的引发下环烷烃可以发生卤代反应，生成相应的卤代物。例如：

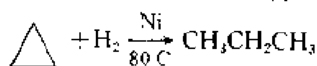


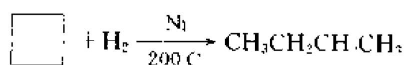


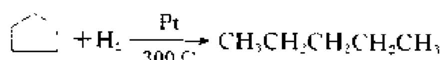


(2) 开环反应——加成反应 环烷烃中的小环化合物，特别是三碳环化合物，和一些试剂作用时容易发生环破裂而与试剂相结合的反应。这些反应常叫做开环反应，有时也叫做加成反应。

(A) 催化加氢 环烷烃在催化剂存在下与氢作用，可以开环而与两个氢原子相结合生成烷烃。但由于环的大小不同，催化加氢的难易不同。环丙烷很容易加氢，环丁烷需要在较高的温度下加氢，而环戊烷和环己烷则必须在更强烈的条件下，例如在 300℃以上用铂催化，才能加氢。

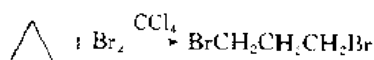


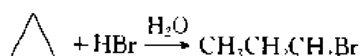




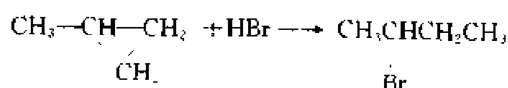
由催化加氢可以看出，三碳环和四碳环都比较容易开环，它们都不太稳定。

(B) 加卤素或卤化氢 三碳环容易与卤素、卤化氢等加成，生成相应的卤代烃。例如：





环丙烷的烷基衍生物与卤化氢加成时，环的破裂发生在含氢最多和含氢最少的两个碳原子之间，并且卤化氢的加成符合马尔科夫尼科夫规律。例如：

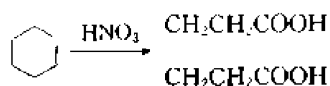


以上这些反应，在常温即能进行。

四碳环不像三碳环那么容易开环，在常温下与卤素、卤化氢等不发生反应。

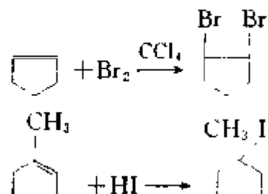
(3) 氧化反应 在常温下，环烷烃与一般氧化剂（如高锰酸钾水溶液、臭氧等）不起反应。即使环丙烷，常温下也不能使高锰酸钾溶液褪色。但是在加热时与强氧化剂作用，或在催化剂存在

下用空气氧化，环烷烃可以氧化成各种氧化产物。例如，用热硝酸氧化环己烷，则环破裂生成二元酸。

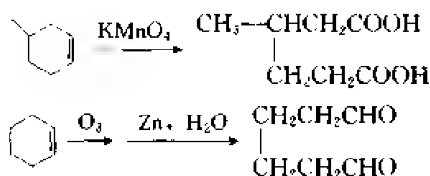


5.2.2 环烯烃和环二烯烃的反应

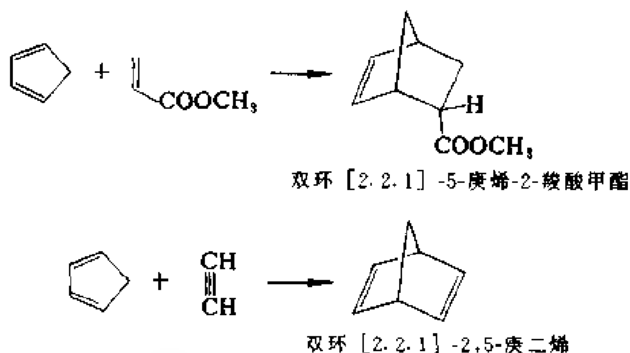
(1) 环烯烃的加成反应 环烯烃像烯烃一样，双键很容易发生加氢、加卤素、加卤化氢、加硫酸等反应。例如：



(2) 环烯烃的氧化反应 环烯烃的双键也容易被氧化剂如高锰酸钾、臭氧等氧化而断裂生成开链的氧化产物。例如：



(3) 共轭环二烯烃的双烯合成反应 具有共轭双键的环二烯烃具有共轭二烯烃的一般性质，也能与某些不饱和化合物发生双烯合成反应。例如：

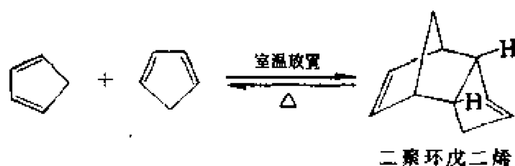


双环［2.2.1］-5-庚烯-2-羧酸甲酯

双环［2.2.1］-2,5-庚二烯

环戊二烯的双烯合成反应，是合成含有六元环的双环化合物的好方法。

环戊二烯在常温下能聚合成二聚环戊二烯，这是两分子环戊二烯之间发生了双烯合成的结果。一分子环戊二烯作为双烯体，另一分子则作为亲双烯体参加了反应。二聚环戊二烯受热又可分解成环戊二烯。



二聚环戊二烯

5.3 环烷烃的环张力和稳定性

根据燃烧热(ΔH_c)的测定，已知烷烃分子中每增加一个CH_2，燃烧热的增值基本上一定，平均为658.6 kJ/mol。

环烷烃的燃烧热也随碳原子数的增加而增加，但不像烷烃那样有规律。环烷烃的通式是C_nH_{2n}，即$(CH_2)_n$。因此环烷烃分子中每个CH_2的燃烧热是$\Delta H_c/n$。由表5-2可以看出，环烷烃不仅不同分子的燃烧热不同，并且不同分子的每个CH_2的燃烧热也不同。

表5-2 环烷烃的燃烧热

环烷烃	ΔH_c/kJ·mol^{-1}	$\frac{\Delta H_c}{n}$/kJ·mol^{-1}
环丙烷	2091.3	697.1
环丁烷	2744.1	686.2
环戊烷	3320.1	664.0
环己烷	3951.7	658.6
环庚烷	4636.7	662.3
环辛烷	5310.3	663.6
环壬烷	5981.0	664.4
环癸烷	6635.8	663.6
环十五烷	9884.7	658.6
烷烃	—	658.6

大多数环烷烃的$\Delta H_c/n$比烷烃的每个CH_2的燃烧热高。这就表明环烷烃比开链烷烃具有较高的能量。这高出的能量叫做张力能。例如环丙烷的$\Delta H_c/n$为697.1 kJ/mol，比烷烃的每个CH_2燃烧热（658.6 kJ/mol）高38.5 kJ/mol。这个差值就是环丙烷分子中每个CH_2的张力能。环丙烷有三个CH_2，因此整个分子的总张力能为$38.5\times3=115.5$ kJ/mol。不同的环烷烃张力能不同（见表5-3）。环己烷的每个CH_2燃烧热与烷烃相等，它的张力能为零。因此环己烷是个没有张力的环状分子。

表5-3 环烷烃的张力能

环烷烃	每个CH_2的张力能（$\Delta H_c/n-658.6$）/kJ·mol^{-1}	总张力能/kJ·mol^{-1}
环丙烷	38.5	115.5
环丁烷	27.6	110.4
环戊烷	5.4	27.0
环己烷	0	0
环庚烷	3.7	25.9
环辛烷	5.0	40.0
环壬烷	5.8	52.2
环癸烷	5.0	50.0
环十五烷	0	0

环烷烃的张力愈大，能量愈高，分子愈不稳定。环丙烷和环丁烷的张力能比其他的环烷烃都大很多，因此它们最不稳定，容易开环。环戊烷、环庚烷等的张力能不太大，因此比较稳定。环己烷和C_{12}以上的大环化合物的张力能很小或等于零，因此它们都是很稳定的化合物。

为什么大多数环烷烃有张力，而其中环丙烷、环丁烷这两个小环的张力又特别大呢？要回

答这个问题，必须了解环烷烃的结构。

5.4 环烷烃的结构

在烷烃分子中，碳原子是 sp^3 杂化的。当碳原子成键时，它的 sp^3 杂化轨道沿着轨道对称轴与其他原子的轨道交盖，形成 109.5°的键角。环烷烃的碳原子也是 sp^3 杂化的。但是为了形成环，碳原子的键角就不一定是 109.5°，环的大小不同，键角不同。

5.4.1 环丙烷的结构

在环丙烷分子中，三个碳原子形成一个正三角形。sp^3 杂化轨道的夹角是 109.5°，而正三角形的内角是 60°。因此，在环丙烷分子中，碳原子形成 C—Cσ 键时，sp^3 杂化轨道不可能沿轨道对称轴实现最大的交盖（图 5-1）。

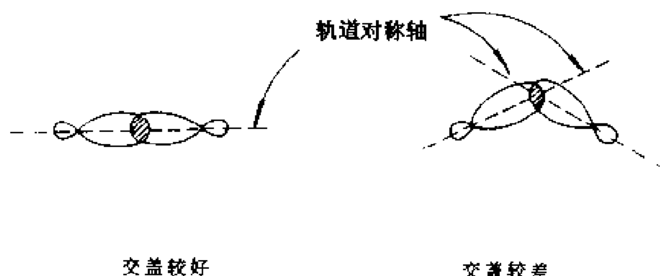


图 5-1 σ 键轨道的交盖

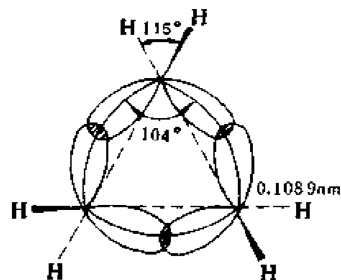


图 5-2 环丙烷分子中的键

为了能交盖得好些，每个碳原子必须把形成 C—C 键的两个杂化轨道间的角度缩小。根据物理方法的测定，已知环丙烷的 C-C-C 键角是 104°。它的 C—H 键键长是 0.1089 nm，比烷烃的 C—H 键键长（0.1095 nm）短些，它的 H-C-H 键角是 115°，比甲烷的 H-C-H 键角（109.5°）大些（图 5-2）。由此形成的环丙烷，其 C-C-C 键角（104°）虽然比 109.5°小，但还是比 60°大。因此碳碳之间的杂化轨道仍然不是沿两个原子之间的联线交盖的。这样的键与一般的 σ 键不一样，它的电子云没有轨道轴对称，而是分布在一条曲线上，故通常称之为弯曲键。

弯曲键与正常的 σ 键相比，轨道交盖的程度较小，因此比一般的 σ 键弱，并且具有较高的能量。这就是环丙烷张力较大，容易开环的一个重要因素。这种由于键角偏离正常键角而引起的张力叫做角张力。

除角张力外，环丙烷的张力比较大的另一个因素是扭转张力。在烷烃章中已经讨论过，重叠式构象比交叉式构象能量高，比较不稳定。环丙烷的三个碳原子在同一个平面上，相邻两个碳上的 C—H 键都是重叠式的，因此也具有较高的能量。这种由于构象是重叠式而引起的张力，叫做扭转张力。

环丙烷的张力较大，分子能量较高，所以很不稳定，在化学上就表现为容易发生开环反应。

5.4.2 环丁烷的结构

环丁烷是由四个碳原子组成环。如果环是平面结构，正四边形内角是 90°，所以环丁烷的

C—C键也只能是弯曲键。不过，其键弯曲的程度比较小（图 5-3）。但环丁烷有四个弯曲键，比环丙烷多一个。同时，环丁烷相邻碳上的C—H 键也都是重叠式的，并且环丁烷比环丙烷多一个CH_2环节，所以处于重叠式构象的C—H 键比环丙烷还要多。因此，环丁烷的环张力也还是比较大的。

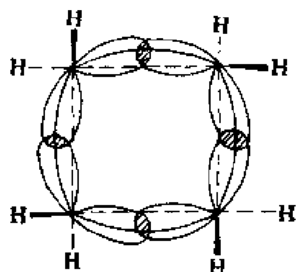


图 5-3 环丁烷分子中的键

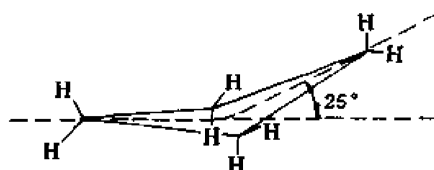


图 5-4 环丁烷的构象

但实际上环丁烷的四个碳原子不在一个平面上。环丁烷分子是通过C—C 键的扭转而以一个折叠的碳环形式存在的。因为这样可以减少C—H 键的重叠，从而使环张力相应降低。环丁烷折叠式构象是四个碳原子中，三个分布在同一平面上，另一个处于这个平面之外（图 5-4）。环丁烷的这种构象虽较平面构象能量有所降低，但环张力还是相当大的。所以环丁烷也是不稳定的化合物。

5.4.3 环戊烷的结构

环戊烷如果是平面结构，C-C-C 夹角应是 108°，这与正常的sp^3键角相近，故这种结构没有什么角张力。但在平面结构中，所有C—H 键都是重叠的，因此有较大的扭转张力。为降低扭转张力，环戊烷实际上是以折叠环的形式存在的，它的四个碳原子基本在一个平面上，另一个碳原子则在这个平面之外。这种构象常叫做“信封式”构象（图 5-5）。



图 5-5 环戊烷的构象

在这种构象中，分子的张力不太大，因此环戊烷的化学性质比较稳定。

5.4.4 环己烷的结构

环己烷也不是平面结构。它的较为稳定的构象是折叠的椅型构象和船型构象。这两种构象的透视式和纽曼投影式如图 5-6 所示。

在椅型构象中，所有C-C-C 键角基本保持 109.5°。而任何两个相邻碳上的C—H 键都是交叉式的。所以环己烷的椅型构象是个无张力环。在船型构象中，所有键角也都接近 109.5°，故也没有角张力。但其相邻碳上的C—H 键却并非全是交叉的。图 5-6 的船型构象中，C-2 和C-3上的C—H键，以及C-5和C-6上的C—H键，都是重叠式的。这从船型构象的纽曼投影式

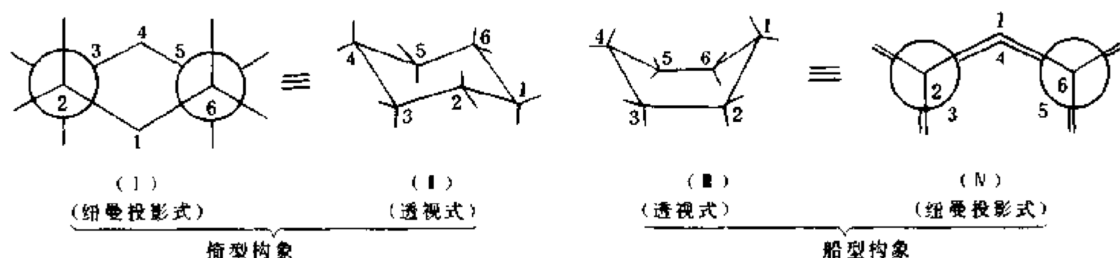


图 5-6 环己烷的椅型和船型构象

(Ⅳ)可以清楚地看出来。此外，在船型构象中，C-1 和 C-4 上的两个向内伸的氢原子[见图 5-6 (Ⅲ)]之间，由于距离较近而互相排斥，这也使分子的能量有所升高。船型和椅型相比，船型的能量高得多，也就不稳定得多。许多物理方法已经证实，在常温下，环己烷的椅型和船型构象是互相转化的，在平衡混合物中，椅型占绝大多数(99.9%以上)。椅型没有张力。所以环己烷具有与烷烃类似的稳定性。

椅型环己烷的六个碳原子在空间分布在两个平面上(图 5-7)。C-1、C-3 和 C-5 在平面 P 上，C-2、C-4 和 C-6 在平面 P' 上。平面 P 和 P' 平行。图中 A 线垂直于 P 平面，是椅型构象的对称轴。环己烷有 12 个 C—H 键。在椅型构象中，它们可分成两种：一种与对称轴平行，叫做直立键或 a 键①；另一种与对称轴成 109.5°的倾斜角，叫做平伏键或 e 键②。

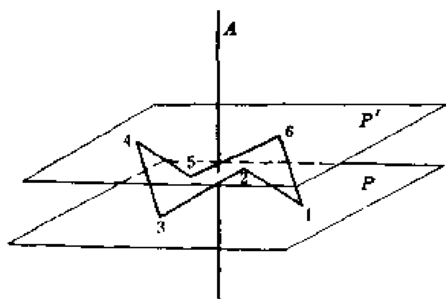


图 5-7 环己烷椅型构象中碳原子的空间分布

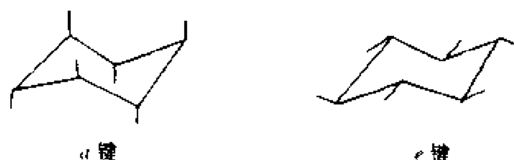


图 5-8 椅型构象中的两种 C—H 键

环己烷分子并不是静止的，通过 C—C 键的不断扭动，它可以由一种椅型翻转为另一种椅型(图 5-9)。

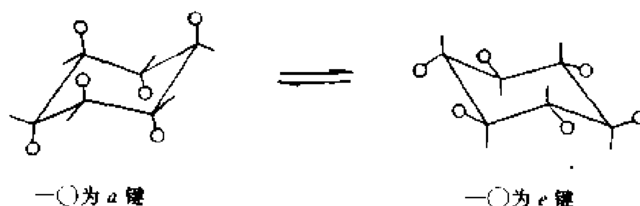


图 5-9 椅型构象的翻转

① axial bond。
② equatorial bond。

构象翻转后，原来分布在 P 平面上的三个碳原子转移到 P' 平面上，原来在 P' 平面上的碳原子则转移到 P 平面上。同时，原来的 a 键变成 e 键，原来的 e 键变成 a 键。而后一种椅型又可以再翻转成原来的椅型。

在常温下，这种构象的翻转进行得非常快。因此环己烷实际上是以两种椅型互相转化达到动态平衡的形式存在的。在平衡体系中，这两种构象各占一半。不过因为六个碳上连的都是氢原子，所以这两种椅型构象是等同的分子。

环己烷衍生物绝大多数也以椅型构象存在，且大都可以进行构象翻转。但翻转前后的两种构象可能是不相同的。例如甲基环己烷，如果原来甲基连在 e 键上，构象翻转后，甲基就连在 a 键上了。也就是说，构象翻转的前后是两种结构不同的分子(图 5 10)。这两种甲基环己烷结构不同，能量上也有差异。因此，在互相翻转的动态平衡体系中，它们的含量不等。

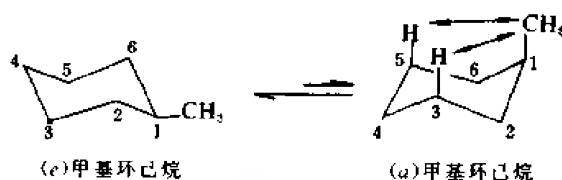
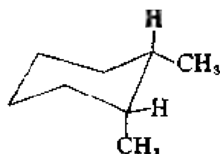


图 5-10　甲基环己烷椅式构象的翻转

甲基连在 a 键上的构象与连在 e 键上的相比，具有较高的能量，比较不稳定。因为 a 键上的甲基与 C-3、C-5 的 a 键氢原子相距较近，它们之间有排斥作用，故分子能量较高。而 e 键上的甲基是向外伸去的，它与 C-3、C-5 的 a 键氢原子之间没有排斥作用，故分子能量较低。因此，在平衡体系中，e 键甲基环己烷占 95%，a 键甲基环己烷只占 5%。

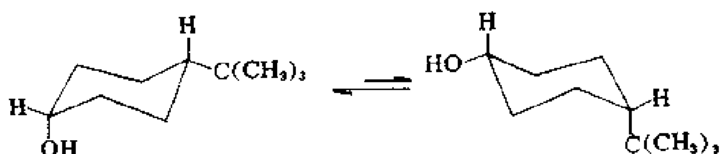
环己烷的各种一元取代物都是取代基在 e 键上的构象，它比取代基在 a 键上的稳定。当取代基的体积很大时(例如叔丁基、苯基)，平衡体系中 a 键取代物含量极少。如果环己烷有多个取代基，往往是 e 键取代基最多的构象最稳定。如果环上有不同的取代基，则体积大的取代基连在 e 键上的构象最稳定。

例如，1,2-二甲基环己烷有顺式和反式两种异构体。在顺式异构体分子中，两个甲基只可能一个在 a 键上，另一个在 e 键上。



在反式异构体分子中，两个甲基或者都在 a 键上，或者都在 e 键上，都在 e 键上的构象要比都在 a 键上的稳定得多。所以反 1,2-二甲基环己烷是以两个甲基都在 e 键上的构象存在的。顺-1,2-二甲基环己烷只能有一个甲基在 e 键上。所以 1,2-二甲基环己烷的顺、反两种异构体中，反式的比顺式的稳定。

又如，顺-4-叔丁基环己醇的两种椅型构象中，叔丁基在 e 键上的构象要比在 a 键上的另一种构象稳定得多。



5.4.5 十氢化萘的结构

十氢化萘是双环[4.4.0]癸烷的广为采用的习惯名称。它有顺式和反式两种构型。可用下式表示：



图 5-11 顺式和反式十氢化萘的平面结构式

顺十氢化萘和反十氢化萘都不是平面结构。它们各自的两个六碳环都是椅型的。

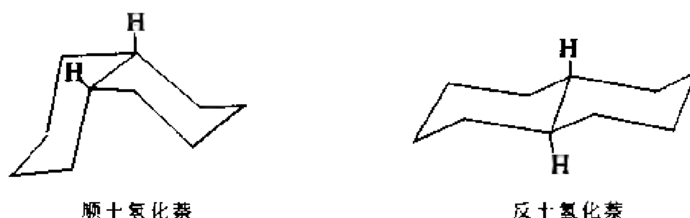
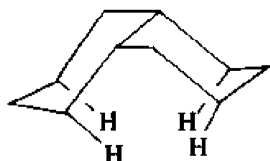


图 5-12 顺式和反式十氢化萘的构象

顺式和反式十氢化萘的稳定性不同。后者比前者稳定，因为它的结构比较平展。而在顺式异构体分子中，环下方几个 a 键上的氢原子比较靠拢，有些拥挤，故分子能量较高，比较不稳定。



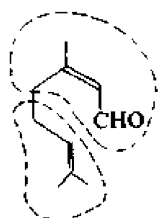
5.5 萜类和甾族化合物

5.5.1 萜类

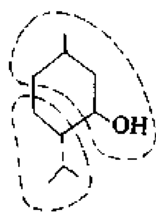
萜类化合物又称为萜烯类化合物。它们是广泛存在于植物和动物体内的天然有机化合物，并且是从植物中提取而得的香精油的主要成分。这类化合物结构上的特点是，都具有聚异戊二烯的碳骨架。也就是说，它们的碳骨架都可以看作是由异戊二烯（ ）聚合而成的。根据分子中所含异戊二烯单元的多少，萜烯可以分为单萜、倍半萜、二萜、三萜等等。单萜由两个异戊二烯单元构成，含有 10 个碳原子；倍半萜由三个异戊二烯单元构成，含有 15 个碳原子；二萜由四个异戊二烯单元构成，含有 20 个碳原子；余类推。

萜烯类化合物有的是开链结构，有的具有碳环（单环或者多环）。有些萜烯是烃，而有些含有某种官能团，特别是含氧官能团。以下就各类萜烯略举一二例，以见一般。

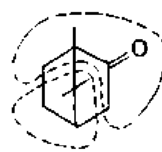
单萜



柠檬醛 B
存在于柠檬油中
（开链单萜）

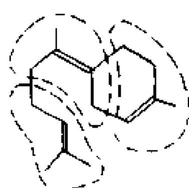


薄荷醇
存在于薄荷油中
（单环单萜）

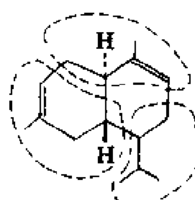


樟脑
存在于樟树油中
（双环单萜）

倍半萜

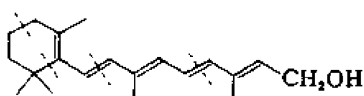


姜烯
存在于姜油中



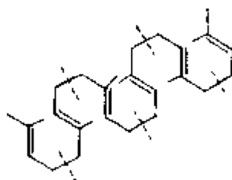
β-卡蒂烯
存在于雪松油中

二萜



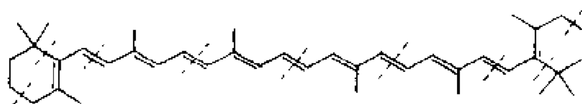
维生素 A
存在于鱼肝油、蛋黄、乳中

三萜



鲨鱼烯
存在丁鲨鱼肝油中

四萜

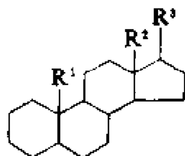


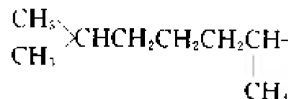
β-胡萝卜素
存在于胡萝卜叶中

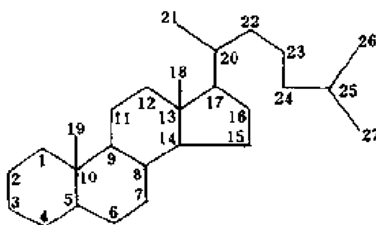
5.5.2 甾族化合物

甾族化合物也是一类广泛存在于动植物体内的天然有机化合物。许多甾族化合物具有重要的生理作用。

甾族化合物都含有一个叫做甾核的四环碳骨架，并且环上一般还有三个侧链：



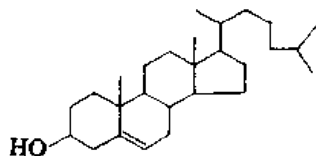
R^1 和 R^2 常为甲基，称为角甲基。R^3 一般为较长的碳链或某些含氧、含氮官能团。许多甾族化合物除这三个侧链外，甾核上还有双键、羟基或其他取代基。命名时常以带有一定 R^3 侧链的烃作为母体，把分子中含有其他取代基或官能团的有关化合物看作是这个母体的衍生物。例如，当 R^3 为  时，母体名称是胆甾烷，它的环上和侧链上碳原子的编号如下：



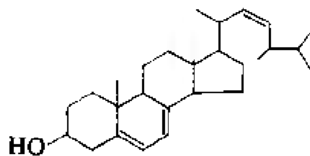
用这样的方法来命名甾族化合物，名称仍相当复杂(见下列胆甾醇和麦角甾醇的名称)。因此，通常采用的是与天然来源或生理作用有关的俗名。

甾族化合物一般根据天然存在和结构分类。可以分为甾醇、胆汁酸、甾族激素、甾族生物碱等。

(1) 甾醇　甾醇是含有醇羟基的固态物质，故又叫做固醇。它们常以游离状态或高级脂肪酸酯(见 13.11.5)的形式存在于动植物体内。动物体内最常见的是胆甾醇(因最初是由胆石中分离提取得到的，故俗名胆甾醇或胆固醇)。它存在于动物的血液中，特别是脑和脊髓中。植物体内的甾醇可以麦角甾醇为例，它存在于酵母中。

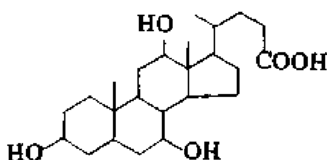


胆甾醇
(3-羟基胆甾-5-烯)

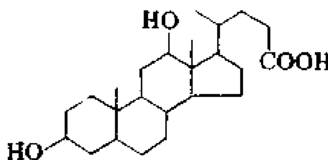


麦角甾醇
(24 甲基-3-羟基胆甾-5,7,22-三烯)

(2) 胆汁酸　胆汁酸常以氨基酸(见 19.1)的酰胺(见 13.11.4)的形式存在于动物的胆汁中，具有促进油脂消化和吸收的功能。例如胆酸和去氧胆酸，它们都存在于人和牛的胆汁中。



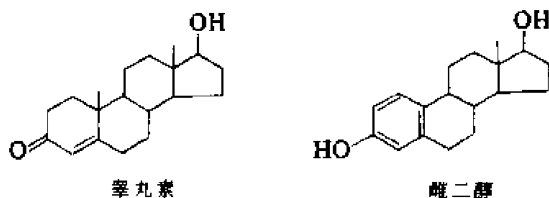
胆酸



去氧胆酸

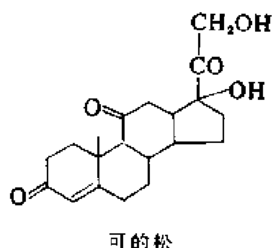
(3) 甾族激素　激素是动物体内无管腺分泌的一类具有生理活性的化合物，它们对动物体各种生理机能和代谢过程起着重要的协调作用。具有甾族结构的甾族激素是激素中的一大类，其中又包括性激素和肾上腺皮质激素两种。

性激素是高等动物性腺分泌的激素，能控制性生理作用。男性激素和女性激素都有很多种，在生理上各有特定的功能。例如，睾丸素是一种由睾丸分泌的男性激素，雌二醇是一种由卵巢分泌的女性激素。



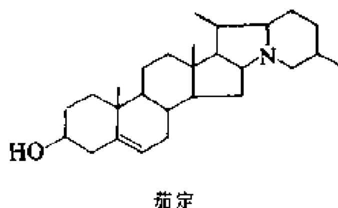
睾丸素　　　　雌二醇

肾上腺皮质激素是哺乳动物肾上腺皮质分泌的激素。例如可的松：



可的松

(4) 甾族生物碱　生物碱是存在于生物(特别是植物)中的一类含氮的碱性化合物，常具有显著的生理作用。生物碱种类很多，其中具有甾族结构的是甾族生物碱。它们常与糖类物质结合在一起，存在于生物体中。例如，由茄属植物和土豆芽中分离出来的茄定就是一种生物碱。

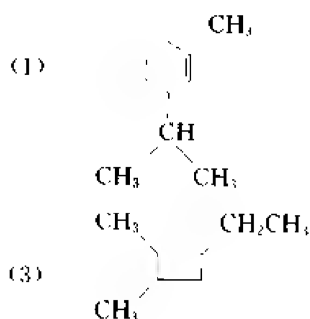


茄定

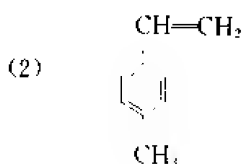
习　题

1. 命名下列各化合物：

(1)

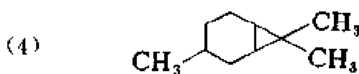


(2)



(3)

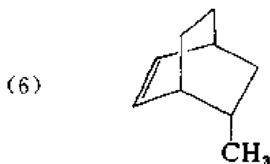
(4)



(5)



(6)



(7)



2. 写出下列化合物的结构式。

(1) 1,1-二甲基环庚烷　　(2) 2,3-二甲基环戊烯

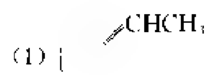
(3) 1-环己烯基环己烯　　(4) 3-甲基-1,4-环己二烯

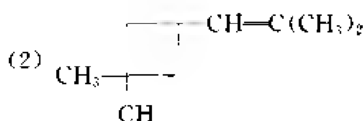
(5) 双环[4.4.0]癸烷　　(6) 双环[3.2.1]辛烷

(7) 螺[4.5]-6-癸烯

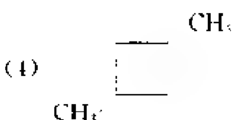
3. 写出分子式为 C_5H_{10} 的环烷烃的所有构造异构体和顺反异构体的结构式,并命名它们。

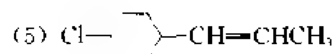
4. 下列化合物是否有顺反异构体?若有,写出它们的立体结构式。

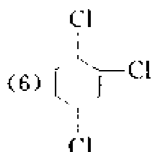
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

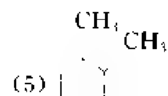
(5) 

(6) 

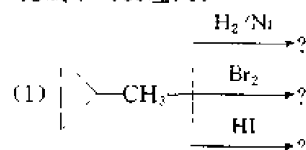
5. 写出下列化合物最稳定的构象的透视式。

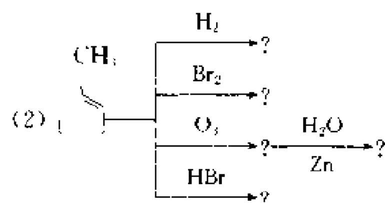
(1) 异丙基环己烷　　(2) 顺-1-甲基-2-异丙基环己烷

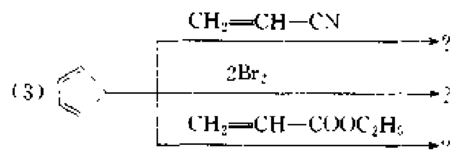
(3) 反-1-甲基-2-异丙基环己烷　　(4) 反-1-乙基-3-叔丁基环己烷

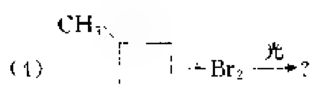
(5) 

6. 完成下列反应式。

(1) 

(2) 

(3) 

(4)  $+ Br_2 \xrightarrow{光}$?

7. 1,3-丁二烯聚合时，除生成高分子聚合物外，还得到一种二聚体，该二聚体能发生下列反应：

(1) 催化加氢后生成乙基环己烷；

(2) 和溴作用可加四个溴原子；

(3) 用过量的 $KMnO_4$ 氧化，能生成 β-羧基己二酸（ $HOOC—CH_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—COOH$ ）。

根据以上事实，推测该二聚体的结构，并写出各步反应式。

8. 某烃(A)，经臭氧化并在 Zn 粉存在下水解，只得到一种产物 2,5-己二酮（ $CH_3—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_2CH_2—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3$ ），试写出该烃可能的构造式。

9. 分子式为 C_4H_6 的三个异构体(A)、(B)和(C)能发生如下的化学反应：

(1) 三个异构体都能与溴反应，对于等摩尔的样品而言，与(B)和(C)反应的溴量是(A)的 2 倍。

(2) 三者都能和 HCl 发生反应，而(B)和(C)在 Hg^{2+} 催化下和 HCl 作用得到的是同一种产物。

(3) (B)和(C)能迅速地和含 $HgSO_4$ 的硫酸溶液作用，得到分子式为 C_4H_8O 的化合物。

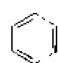
(4) (B)能和硝酸银氨溶液作用生成白色沉淀。

试推测化合物(A)、(B)和(C)的结构，并写出有关反应式。

第六章　单环芳烃

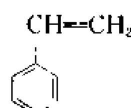
芳烃是芳香族化合物的母体。大多数芳烃含有苯的六碳环结构，少数称非苯芳烃者，虽然不含苯环，但都含有结构、性质与苯环相似的芳环[①]。由于芳环的特有结构，使芳香族化合物的性质比较特殊。一般情况下，芳环上不易发生加成反应，不易氧化，而容易起取代反应。根据是否含有苯环以及所含苯环的数目和联结方式的不同，芳烃又可分为如下三类。

(1) 单环芳烃：分子中只含有一个苯环(以 ⬡ 或 ⬡ 表示)，如苯、甲苯、苯乙烯等。


苯



甲苯



苯乙烯

(2) 多环芳烃：分子中含有两个或两个以上的苯环，如联苯、萘、蒽等。


联苯

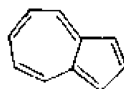

萘


蒽

(3) 非苯芳烃：分子中不含苯环，但含有结构及性质与苯环相似的芳环，并具有芳香族化合物的共同特性。如环戊二烯负离子、环庚三烯正离子、薁等。


环戊二烯负离子

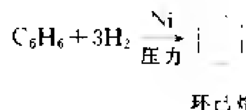

环庚三烯正离子


薁

6.1 苯的结构

6.1.1 凯库勒结构式

苯的分子式是 C_6H_6。从分子式看，苯应显示高度不饱和性。然而在一般条件下，苯并不发生烯烃一类的加成反应，也不被高锰酸钾氧化。只有在加压下，苯催化加氢才能生成环己烷。



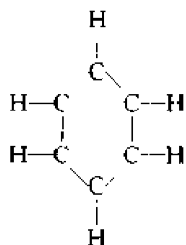
环己烷

虽然苯不易加成，不易氧化，但却容易发生取代反应。例如，苯分子中的氢原子容易被硝基（$-NO_2$）、磺酸基（$-SO_3H$）、溴原子或氯原子等取代，分别生成硝基苯($C_6H_5NO_2$)、苯磺酸($C_6H_5SO_3H$)、溴苯(C_6H_5Br)、氯苯(C_6H_5Cl)等。在这些取代反应中都保持了苯环原有的结构。以

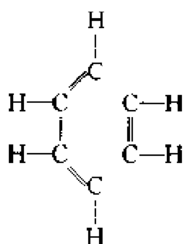
① 这些芳烃都具有平面或接近平面的结构，成环碳原子的 π 电子数都符合休克尔规则（详见 7.3）。

上的反应充分说明了苯的化学稳定性，苯的不易加成、不易氧化，容易取代和碳环异常稳定的特性，不同于一般不饱和化合物的性质，总称为芳香性。

苯加氢可以生成环己烷，这可以说明苯具有六碳环的结构；苯的一元取代产物只有一种，这说明碳环上六个碳原子和六个氢原子的地位是等同的。因此1865年凯库勒提出，苯的结构是一个对称的六碳环，每个碳原子上都连有一个氢原子。

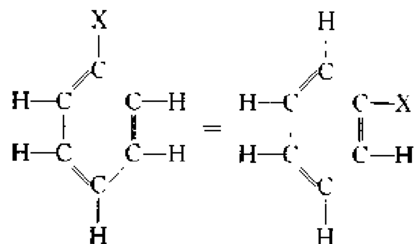


为了满足碳的四价，凯库勒把苯的结构写成：

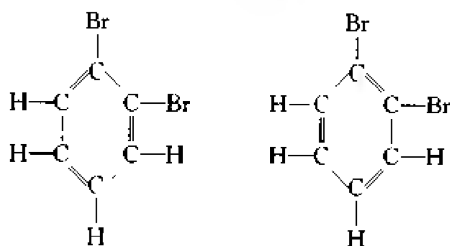


这个式子就叫做苯的凯库勒式。

凯库勒提出苯的环状结构观点是正确的，在有机化学发展史上起了卓越的作用。它说明了为什么苯只存在一种一元取代产物，因为下面两个式子是等同的。

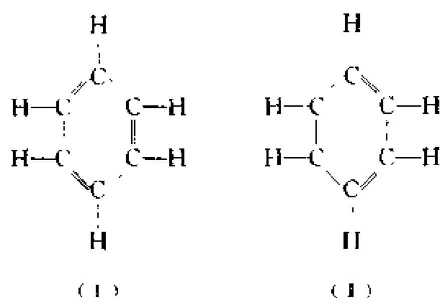


但是根据凯库勒式，苯的邻位二元取代产物似乎应当有两种异构体。



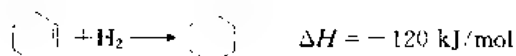
但实际上却只有一种。

为了解释这个问题，凯库勒又假定，苯分子的双键不是固定的，而是在不停地迅速地来回移动着，所以有(Ⅰ)式和(Ⅱ)式两种结构存在，但(Ⅰ)和(Ⅱ)迅速互变，不能分离出来。

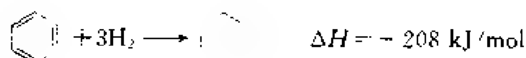


因此，苯的邻位二元取代产物只有一种。凯库勒式并不能说明为什么苯具有特殊稳定性。因为按凯库勒的说法，苯分子中存在三个双键，虽然它们来回不停地移动着，但双键始终是存在的。既然有双键的结构就必然会具有烯烃那样的不饱和性，也不可能具有异常的稳定性。

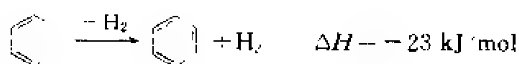
苯的稳定性还可以从它的低氢化热值得到证明。已知环己烯催化加氢时，一个双键加上两个氢原子变为一个单键，放出 120 kJ/mol 的热量。



如果苯分子含有三个双键，由苯加氢变为环己烷时，放出来的热量应为 $3\times120=360$ kJ/mol。但实际情况并不如此。苯氢化为环己烷所放出的热量只有 208 kJ/mol。



由上式可知，按凯库勒式的计算值和实测值相差 $360-208=152$ kJ/mol，这说明苯比凯库勒所假定的环己三烯式要稳定 152 kJ/mol。氢化反应是放热反应，反之，脱氢反应是吸热反应，脱去两个氢原子形成一个双键时一般需要供给 117～126 kJ/mol 的热量。但 1,3-环己二烯脱去两个氢原子成为苯时，不但不吸热，反而有少量的热释出。

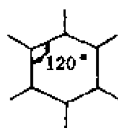


这说明当 1,3-环己二烯脱去一分子氢后，它的分子结构还发生了另外的变化，变成了一个比环己三烯远为稳定的体系。

此外，按凯库勒式，苯分子中有交替的碳碳单键和碳碳双键，而单键和双键的键长是不相等的，那末苯分子应是一个不规则六边形的结构，但事实是苯分子中碳碳键的键长完全等同，都是 0.139 nm，即比一般的碳碳单键短，比一般碳碳双键长一些。由以上讨论可以得知，凯库勒式并不能代表苯分子的真实结构。

6.1.2 苯分子结构的近代概念

(1) 分子轨道理论 物理方法测定苯分子是平面的正六边形结构。苯分子的六个碳原子和六个氢原子都分布在同一个平面上，相邻碳碳键之间的键角为 120°。



按照分子轨道理论，苯分子中六个碳原子都是 sp^2 杂化的，每个碳原子都以 sp^2 杂化轨道与相邻碳原子相互交盖形成六个碳碳 σ 键，每个碳原子又都以 sp^2 杂化轨道与氢原子的 s 轨道相互交盖形成 C—Hσ 键。每个碳原子的三个 sp^2 杂化轨道的对称轴都分布在同一平面上，而且两个对称轴之间的夹角为 120°，这样就形成了正六边形的碳架，所有的碳原子和氢原子都处在同一平面上。此外，每个碳原子还有一个垂直于此平面的 p 轨道，它们的对称轴都相互平行［图 6-1(a)］。每个 p 轨道都能以侧面与相邻的 p 轨道相互交盖，结果形成了一个包含六个碳原子在内的闭合共轭体系［图 6-1(b)］。

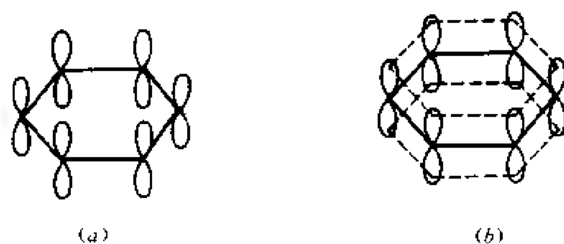


图 6-1　苯的 p 轨道交盖

六个 p 原子轨道通过线性组合，可组成六个分子轨道。这六个分子轨道如图 6-2 所示，其中三个是成键轨道，以 ψ_1、ψ_2 和 ψ_3 表示，三个是反键轨道，以 ψ_4、ψ_5 和 ψ_6 表示，图中虚线表示节面。

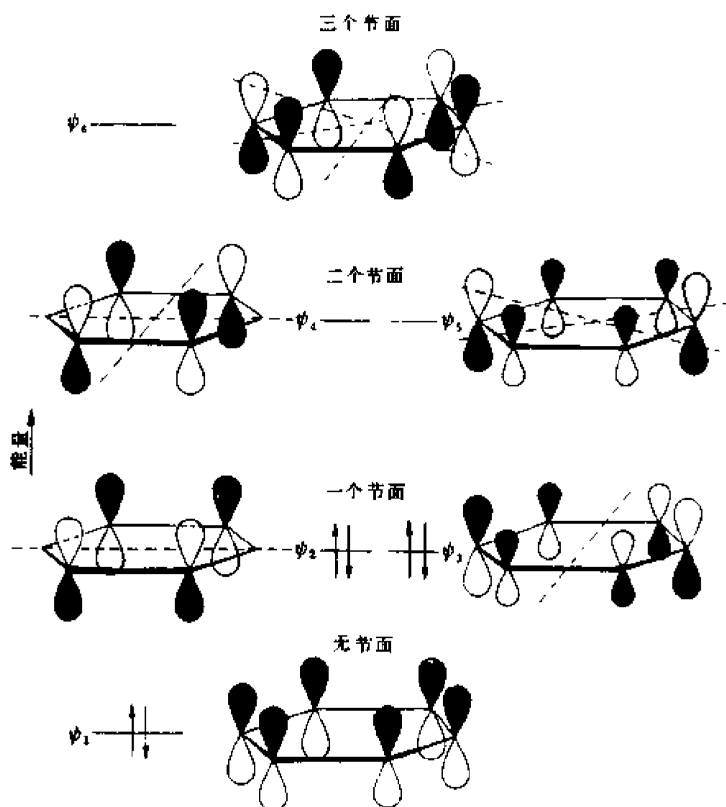


图 6-2　苯的 π 分子轨道能级图

三个成键轨道中，ψ_1 是能量最低的，没有节面，而 ψ_2 和 ψ_3 都具有一个节面，能量相等(叫做简并轨道)，但比 ψ_1 高。反键轨道 ψ_4 和 ψ_5 各有两个节面，它们也是能量彼此相等的简并轨道，但比成键轨道要高。ψ_6 有三个节面，是能量最高的反键轨道。苯的基态是三个成键轨道的叠加。在基态时，苯分子的六个 π 电子都处在成键轨道上，即具有闭壳层的电子构型。这六个离域的 π 电子总能量，和它们分别处在孤立的即定域的 π 轨道中的能量相比，要低得多。因此苯的结构很稳定。由于 π 电子是离域的，苯分子中所有碳碳键都完全相同，键长也完全相等(0.139 nm)，它们既不是一般的碳碳单键(0.154 nm)，也不是一般的碳碳双键(0.133 nm)，而是每个碳碳键都具有这种闭合的大 π 键的特殊性质，可以用图 6-3 来表示苯的结构。

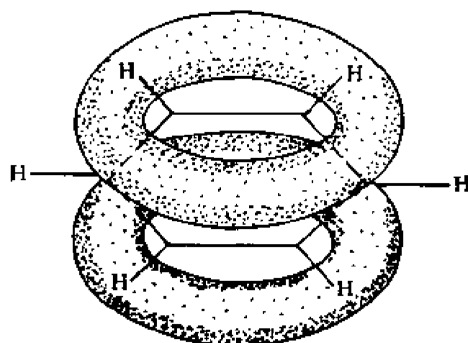
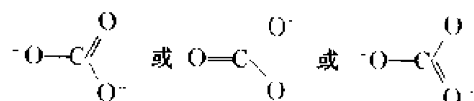


图 6-3　苯的离域 π 分子轨道

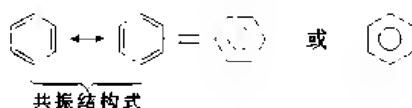
由上面的讨论中可以看出，苯环中并没有一般的碳碳单键和碳碳双键，凯库勒式并不能满意地表示苯的结构，因此近年来许多人采用了正六边形中画一个圆圈(⌬)作为苯结构的表示方式，圆圈代表大 π 键的特殊结构。但这种表示方式不同于有机化学上习惯使用的价键结构式，因此也不能完全令人满意。在目前的文献资料中，这两种表示方式都有。在本书中一般以 ⌬ (或 ⌬)代表苯的结构。

(2) 苯的共振结构式　在上节讨论中我们已看到，在有机化学中一般使用的价键结构式(也常称为经典结构式或路易斯式)未能圆满地把苯结构上的特征，即它所具有的离域而又环合的大 π 键表示出来。目前在正六边形碳环中画一个圆圈的表示方式，实际是应用了一个新的符号来代表苯的特征结构。类似苯这样的情况，不仅在有机化合物中并不少见，而且在无机化合物中也有。一个大家所熟悉的例子是碳酸根离子 CO_3^{2-}。已知碳酸根离子的三个碳氧键是等同的，它们的键长都是 0.128 nm，但是价键结构式却只能把其中的一个碳氧键表示为碳氧双键，而把另两个碳氧键表示为单键，这显然是不符合事实的。

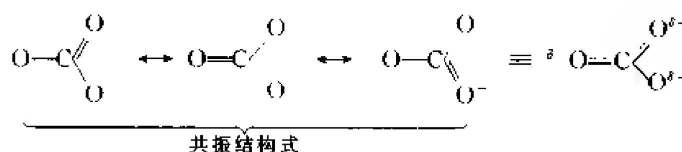


为了解决这种难于正确表达真正结构的困难，有机化学文献资料中比较普遍地采用了共振论者所创立的以几个共振结构式来表示结构的方法。共振论是化学家鲍林在本世纪 30 年代即已

提出的一种分子结构理论。他从经典的价键结构式出发，应用量子力学的变分法近似地计算和处理像苯那样难于用价键结构式代表结构的分子能量，从而认为像苯那样，不能用经典结构式圆满表示其结构的分子，它的真实结构可以由多种假设的结构——其中每一结构各相当于某一价键结构式——共振（或称叠加）而形成的共振杂化体来代表。这些参与了结构组成的价键结构式叫做共振结构式，也叫做参与结构式。例如，苯可以认为主要是由下列两个共振结构式共振而成的共振杂化体。



同样，碳酸根离子可以表示为：

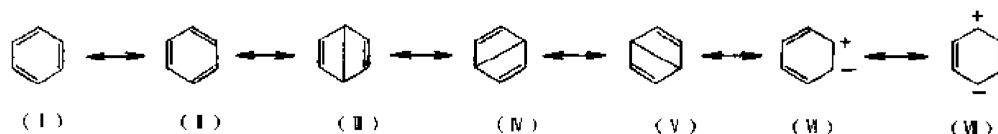


应该指出，在上例中，任一共振结构式都不能代表其真实结构，苯或碳酸根离子的真实结构是由这几个共振结构式共振而成的共振杂化体。共振杂化体不同于任一共振结构式所代表的结构，但却又在一定程度上与任一共振结构式所代表的结构有相似之处。共振杂化体也决不是这些共振结构式所代表的结构的混合物，它只具有单一的结构。共振一般用双箭头（⟷）表示，其涵义与方向相反的两个箭头（⇌）截然不同，两个箭头往往表示结构有变化，即一会儿是这个结构，一会儿又是另一个结构的动态平衡，而双箭头则表示共振，即表示由双箭头所联系的几个共振结构式，可以共振而得到一个在任何瞬间都只具有单一结构的共振杂化体。

关于哪些结构可以作为共振结构，共振论作出了以下一些规定：

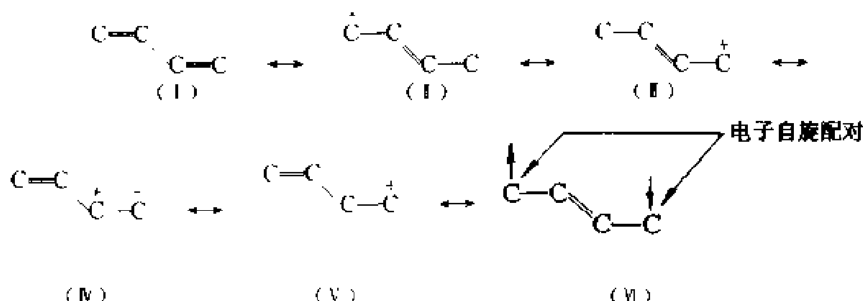
（A）各共振结构式中原子核的相互位置必须是相同的。换言之，共振结构式之间不可包括原子位置的任何变动，各式中成对或不成对的电子数也应相同，只是在电子的分布上可以有所变化。

例如，苯可以写出具有同样碳环而仅电子排列不同的下列若干共振结构式，它们都有三对可以成对的 π 电子，并认为苯的真实结构是由这些共振结构式共振而成的共振杂化体。



应该指出，在上例中各式都应是在一个平面上的正六边形碳环，不可有任何变化。(Ⅰ)式和(Ⅱ)式也都不代表环己三烯，因为环己三烯的碳环不是平面的正六边形。这些共振结构式实际上都是假设的结构，它们之间的不同仅在于电子分配情况的不同，因此，各共振结构式的能量是不同的。(Ⅰ)式和(Ⅱ)式的能量最低，其余共振结构式的能量都比较高。能量低的共振结构式在真实结构中参与最多或称贡献最大。因此，可以说苯主要是由(Ⅰ)式和(Ⅱ)式共振而成，或者说(Ⅰ)式和(Ⅱ)式共振得到的共振杂化体接近于苯的真实结构。

又如，1,3-丁二烯可以认为是由下列结构式共振得到的共振杂化体。



上面的所有共振结构式中原子核的相互位置都应是相同的。(Ⅵ)式所代表的仍然是原子核相互位置不变而C-1和C-4成键的结构，当然这也是个假想的结构，按照共振论的规定，它是可以参加共振的。(Ⅵ)式决不是环丁烯，否则，原子核间的相互位置就有了变化，它就不能参加共振。

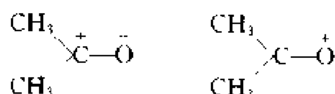
(B) 共振结构参与杂化的比重是不同的。能量愈低愈稳定的共振结构在共振杂化体中占较大的分量，它们是主要的参与结构，或者说它们的贡献最大。例如，苯的共振结构中的(Ⅰ)式和(Ⅱ)式，1,3-丁二烯共振结构中的(Ⅰ)式，都是能量较低，因而也是较稳定的主要参与结构。

关于各共振结构能量的比较，一般可以用下列经验规律来估计：

(a) 各参与结构式中，共价键越多则能量越低。例如，C═C—C═C 的能量低于 $\bar{C}$—C═C—$\bar{C}$ 。

(b) 各共振结构式中，相邻原子成键的和不相邻原子间成键的能量相比较，前者能量要低些。例如，⌬ 的能量要比 ⌬ 的低。

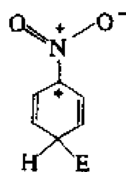
(c) 在具有不同电荷分布的共振结构式中，如不同电荷的分布是符合元素电负性所预计的，其能量就低；反之，则能量就高。例如下列两个共振结构式中，由于氧的电负性强，所以前者



(即氧上带负电的) 的能量低。

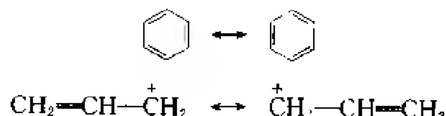
(d) 共振结构式中，第二周期的C、N、O等元素的外层如具有八个电子，即满足八隅体电子构型的要求时，这个共振结构式的能量低，是稳定的。反之，如不满足八个电子，则能量高。例如，1,3-丁二烯的共振式 $\overset{+}{C}$—C═C—$\overset{-}{C}$ 中$\overset{+}{C}$的外层电子只有六个，所以它的能量高，因而是一个不重要的参与结构式。

(e) 相邻两原子带有相同电荷的共振结构式，其能量高。例如：



式中氮原子和相邻的碳原子都带正电荷，它就是个能量高的共振结构式(参见 6.6.2)。

（C）如果在共振结构式中，具有结构上相似和能量上相同的两个或几个参与结构式，则不仅这些相同的参与结构式都是主要的参与结构式，而且由此共振而形成的共振杂化体也特别稳定。例如，苯及烯丙基正离子都可以有两个在结构上相似和能量上等同的参与结构式，所以它们都分别是苯及烯丙基正离子的主要参与结构式，而且由它们共振得到的共振杂化体也都特别稳定。

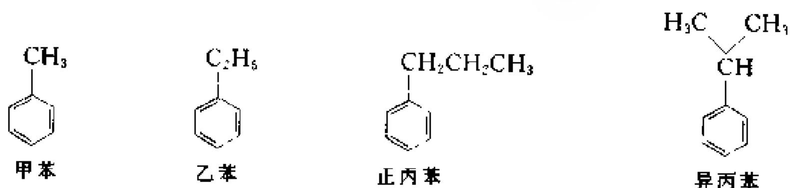


即使在上面的例子中，用任何一个参与结构来代表真实结构都是不恰当的。共振杂化体的能量比能量最低的参与结构还要低得多。这种能量之间的差就叫做共振能（也就是共轭能或离域能）。

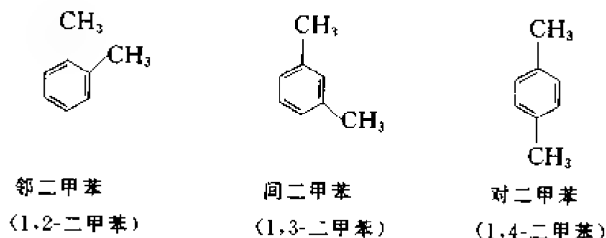
价键结构式共振或叠加的概念，实际包含着键的离域以及键长和键能的变化等等的概念在内。所以在很多情况下，用几个共振结构式表示一个化合物的结构往往比单独一个结构式更能反映事实、更能说明问题。分子轨道理论近年来的发展，使有机化学家能比较正确地认识有机化合物的结构及其性能。如果在此基础上正确理解共振结构的概念就可以使化学家利用习惯使用的价键结构式来简便地说明分子的结构和性质。这就是目前有机化学文献资料仍广泛使用共振结构的理由，在本书中也是如此。

6.2 单环芳烃的构造异构和命名

苯是最简单的单环芳烃。苯环上氢原子被烷基取代而成的苯的一元取代物，在命名时以苯为母体，烷基为取代基。例如甲苯、乙苯、正丙苯、异丙苯等。

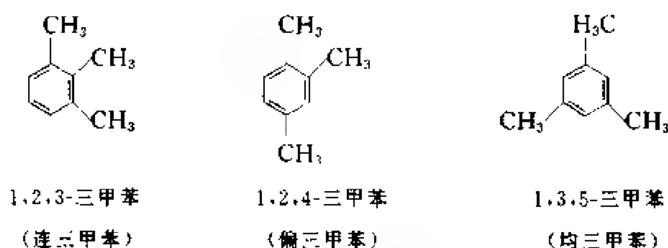


苯的二元取代物有三种异构体。由于取代基位置不同，在命名时，应在名称前加邻、间或对等字[①]，或用 1,2-、1,3-、1,4-表示。例如：



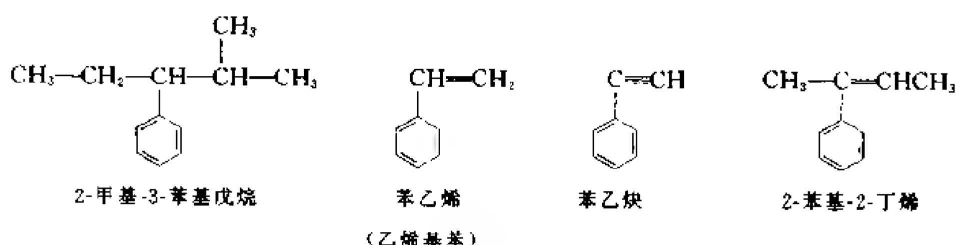
① 邻、间和对的英文相应为 ortho、meta 和 para，命名中常分别缩写为 *o*-、*m*-和 *p*-。

取代基相同的三元取代物有三种异构体，命名时可分别用阿拉伯数字表示取代基的位置，也可用连、偏和均等字来表示它们位置的不同。例如：



1,2,3-三甲苯（连三甲苯）　1,2,4-三甲苯（偏三甲苯）　1,3,5-三甲苯（均三甲苯）

对于结构复杂或支链上有官能团的化合物，也可以把支链作为母体，把苯环当作取代基来命名。例如：



2-甲基-3-苯基戊烷　苯乙烯（乙烯基苯）　苯乙炔　2-苯基-2-丁烯

苯分子减去一个氢原子后的基团 $C_6H_5—$ 叫做苯基，也可以用 Ph 来代表①。芳烃分子的芳环上减去一个氢原子后的基团叫做芳基，可用 Ar 代表②。甲苯分子中苯环上减去一个氢原子，所得的基团 $CH_3C_6H_4—$ 称为甲苯基；如果甲苯的甲基上减去一个氢原子，该基团 $C_6H_5CH_2—$ 称为苯甲基，又称苄基③。例如苄氯、苄醇：



苄氯（氯化苄）　苄醇（苯甲醇）

6.3 单环芳烃的来源和制法

6.3.1 煤的干馏

煤在炼焦炉里隔绝空气加热至 1000～1300℃，煤即分解而得固态、液态和气态产物。固态产物是焦炭，液态产物有氨水和煤焦油，气态产物是焦炉气，它也就是煤气。

煤焦油中含有大量的芳香族化合物，分馏煤焦油可以得到表 6-1 所示的各种馏分。

苯及其同系物主要存在于低沸点馏分中，即轻油中。此外，由于在煤干馏时，苯和甲苯等一部分轻油馏分未能立即冷凝成液体，而仍以气体状态被煤气带走，因此要用重油洗涤煤气，这样可以吸收其中的苯和甲苯等。再蒸馏此重油，就可以从中又取得苯和甲苯。

---

① Ph 是英文 Phenyl 的缩写。
② Ar 是英文 Aryl 的缩写。
③ 甲苯基的英文名为 Tolyl，苯甲基或苄基的英文名为 Benzyl。

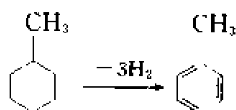
表 6-1　煤焦油的分馏产物

馏　分	沸点范围/℃	产率/%	主要成分
轻油	<180	0.5～1.0	苯、甲苯、二甲苯
酚油	180～210	2～4	苯酚、甲苯酚、二甲酚
萘油	210～230	9～12	萘
洗油	230～300	6～9	萘、苊、芴
蒽油	300～360	20～24	蒽、菲
沥青	>360	50～55	沥青、游离碳

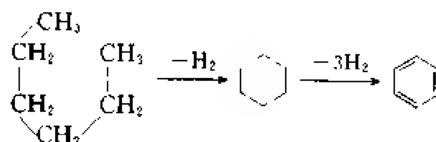
6.3.2　石油的芳构化

随着有机合成工业，特别是塑料、纤维和橡胶三大合成材料工业的发展，芳烃的需要量不断增加。从煤焦油(以及煤气)中分离出来的芳烃远远不能满足需要，因此发展了以石油为原料来制取芳烃的方法。这个方法主要是将轻汽油馏分中含 6～8 个碳原子的烃类，在催化剂铂或钯等的存在下，于 450～500℃进行脱氢、环化和异构化等一系列复杂的化学反应而转变为芳烃。工业上这一过程称为铂重整，在铂重整中所发生的化学变化叫做芳构化。芳构化的成功使石油成为芳烃的主要来源之一。芳构化主要有下列几种反应：

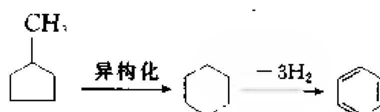
(1) 环烷烃催化脱氢：



(2) 烷烃脱氢环化和再脱氢：



(3) 环烷烃异构化和脱氢：



此外，在以生产乙烯为目的的石油裂解过程中，也有一定分量的芳烃生成，可以从液态焦油中回收得到。由于生产乙烯的石油裂解工厂较多，规模也很庞大，所以副产的芳烃数量也大，已成为芳烃的重要来源之一。

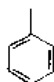
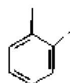
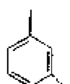
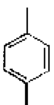
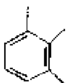
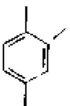
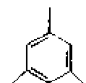
6.4　单环芳烃的物理性质

单环芳烃不溶于水，而溶于汽油、乙醚和四氯化碳等有机溶剂。一般单环芳烃都比水轻，沸点随相对分子质量增加而升高，对位异构体的熔点一般比邻位和间位异构体的高，这可能是由于对位异构体分子对称，晶格能较大之故。

表 6-2　一些常见单环芳烃的物理性质

化合物	熔点/℃	沸点/℃	相对密度（d_4^{20}）
苯	5.5	80.1	0.879
甲苯	−95	111.6	0.867
邻二甲苯	−25.2	144.4	0.880
间二甲苯	−47.9	139.1	0.864
对二甲苯	13.2	138.4	0.861
乙苯	−95	136.2	0.867
正丙苯	−99.6	159.3	0.862
异丙苯	−96	152.4	0.862
苯乙烯	−33	145.8	0.906

单环芳烃的红外光谱：芳环骨架的伸缩振动表现在 1 625～1 575 cm^{-1}和 1 525～1 475 cm^{-1}处有两个吸收峰。芳环的 C—H 伸缩振动在 3 100～3 010 cm^{-1}（中）。苯的取代物及其异构体在 900～650 cm^{-1}处具有特殊的 C—H 面外弯曲振动，例如：

取代基的类型	吸收峰
	770～735 cm^{-1}，710～685 cm^{-1}
	760～745 cm^{-1}
	900～860 cm^{-1}，790～770 cm^{-1}，725～680 cm^{-1}
	830～800 cm^{-1}
	800～770 cm^{-1}，720～685 cm^{-1}
	900～860 cm^{-1}，860～800 cm^{-1}
	900～860 cm^{-1}，865～810 cm^{-1}，730～675 cm^{-1}

邻、间和对二甲苯的红外光谱见图 6-4、6-5 和 6-6。

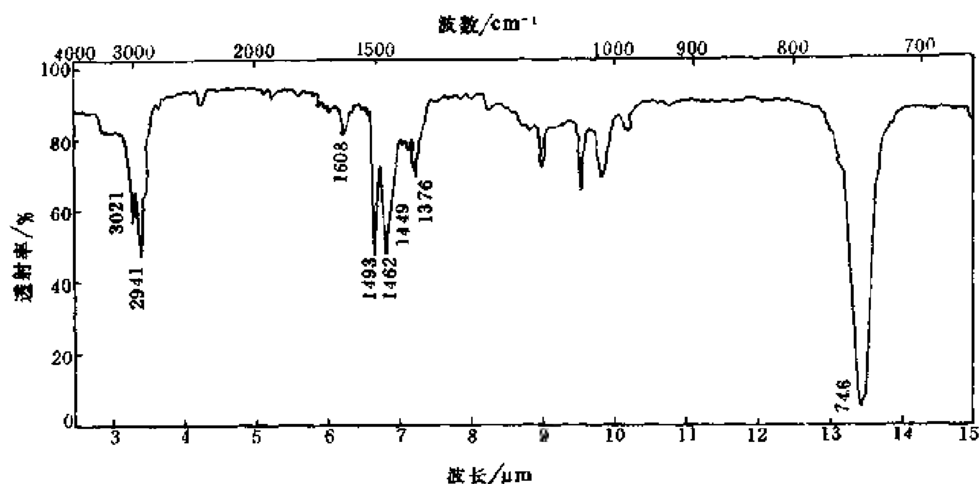


图 6-4　邻二甲苯的红外光谱

芳环 C═C 伸缩振动：1608、1493 cm^{-1}；芳环 C═C 伸缩振动和甲基 C—H 弯曲振动：1462、1449 cm^{-1}；芳环 ═C—H 伸缩振动：3021 cm^{-1}；甲基 C—H 伸缩振动：2941 cm^{-1}；甲基 C—H 弯曲振动：1376 cm^{-1}；苯的 1,2-二元取代：746 cm^{-1}

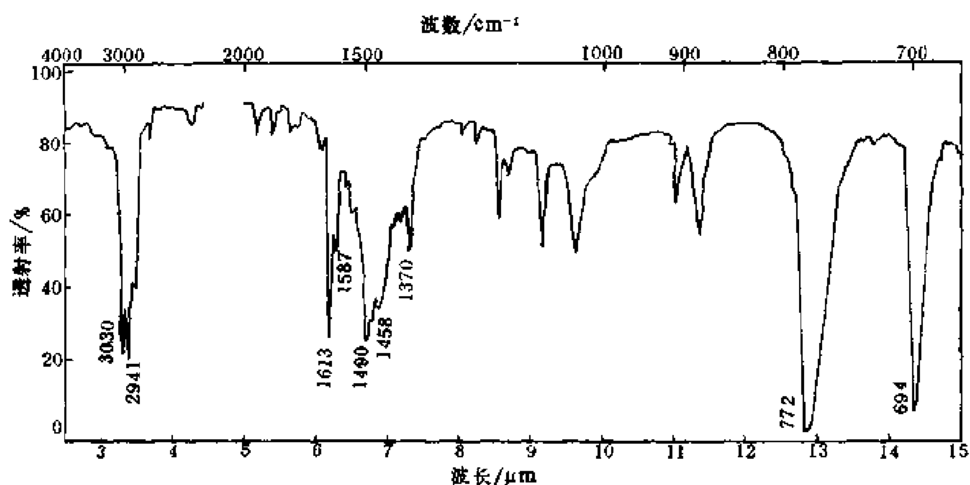


图 6-5　间二甲苯的红外光谱

芳环 C═C 伸缩振动：1613、1587 和 1490 cm^{-1}；芳环 C═C 伸缩振动和甲基 C—H 弯曲振动：1458 cm^{-1}；芳环 ═C—H 伸缩振动：3030 cm^{-1}；甲基 C—H 伸缩振动：2941 cm^{-1}；甲基 C—H 弯曲振动：1370 cm^{-1}；苯的 1,3-二元取代：772、694 cm^{-1}

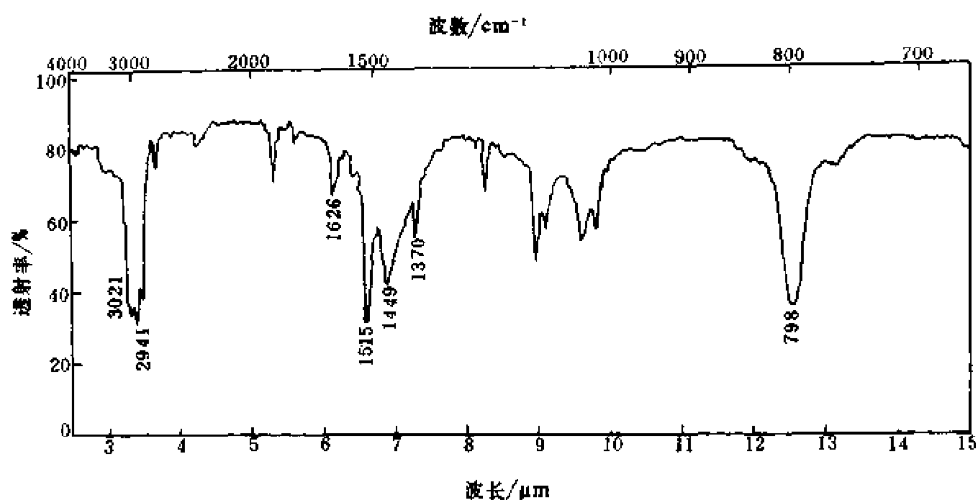


图 6-6 对二甲苯的红外光谱

芳环 C═C 伸缩振动：1626、1515 cm^{-1}；芳环 C—C 伸缩振动和甲基 C—H 弯曲振动：1449 cm^{-1}；芳环 ═C—H 伸缩振动：3021 cm^{-1}；甲基 C—H 伸缩振动：2941 cm^{-1}；甲基 C—H 弯曲振动：1370 cm^{-1}；苯的 1,4-二元取代：798 cm^{-1}

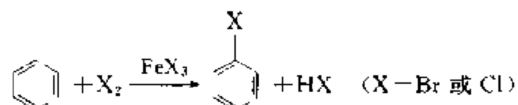
6.5 单环芳烃的化学性质

芳烃容易发生取代反应，反应时芳环体系不变。由于芳环的稳定性，只有在特殊的条件下才能起加成反应。侧链烃基则具有脂肪烃的基本性质。

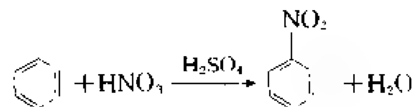
6.5.1 取代反应

单环芳烃重要的取代反应有卤化、硝化、磺化、烷基化和酰基化等。

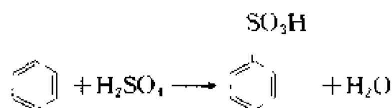
卤化反应：



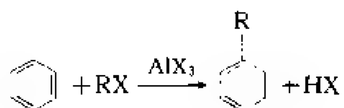
硝化反应：



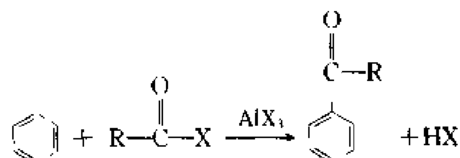
磺化反应：



烷基化反应：

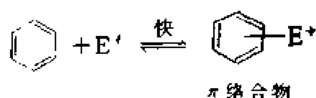


酰基化反应：

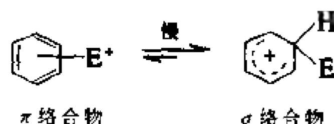


在上述反应中，和芳烃起作用的试剂都是缺电子或带正电的亲电试剂，因此这些反应都是亲电取代反应。

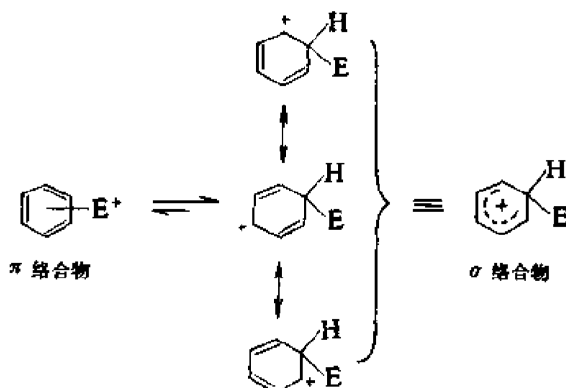
芳环亲电取代反应历程：在亲电取代反应中，首先是亲电试剂 E^+ 进攻苯环，并很快地和苯环的 π 电子形成 π 络合物。



π 络合物仍然还保持着苯环的结构。然后 π 络合物中亲电试剂 E^+ 进一步与苯环的一个碳原子直接连接，这样形成的产物叫做 σ 络合物。



σ 络合物的形成是缺电子的亲电试剂 E^+，从苯环获得两个电子而与苯环的一个碳原子结合成 σ 键的结果。这个碳原子的 sp^2 杂化轨道也随着变成 sp^3 杂化轨道。由于碳环原有的六个 π 电子中给出了一对电子，因此只剩下四个 π 电子，而且这四个 π 电子只是离域分布在五个碳原子所形成的（缺电子）共轭体系中。因此这个 σ 络合物已不再是原来的苯环结构，它是环状的碳正离子中间体，可以用以下三个共振结构式来表示：



σ 络合物的结构，也可以在五个碳原子旁画以虚线和正号，以表示这五个碳原子仍是个共轭体系，且正电荷分散在各个碳原子上。这样可以用一个结构式粗略地表示出 σ 络合物的结构。还应指出的是，σ 络合物的三个共振结构式，不仅表示了余下的五个碳原子仍是共轭体系，而且还可表示出在取代基的邻位和对位碳原子上带更多的正电荷。这符合量子化学处理的结果，也便于说明苯及其衍生物的许多化学事实。所以这种共振结构式目前比较普遍地应用于文献资料中。

σ络合物是苯亲电取代反应的中间体，和烯烃加成生成的碳正离子相似。σ络合物生成这一步的反应速度比较慢，它是决定整个反应速度的一步。与烯烃加成反应不一样的是：由烯烃生成的碳正离子接着迅速地和亲核试剂结合而形成加成产物；而由芳烃生成的σ络合物却是随即迅速失去一个质子，重新恢复为稳定的苯环结构，最后形成了取代产物（见图 6-7）。这一步是放热反应。

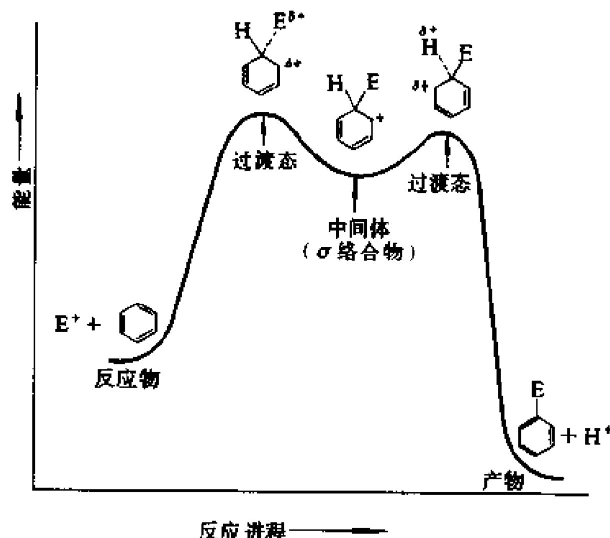
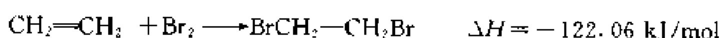
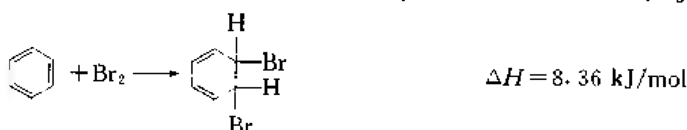


图 6-7 苯亲电取代反应过程的能量示意图

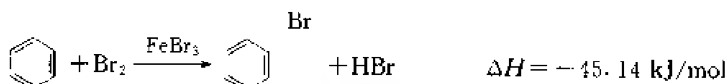
如果σ络合物接着不是失去一个质子，而是和亲核试剂结合生成加成产物（环己二烯衍生物），由于加成产物不再具有稳定的苯环结构，这一步将是吸热反应。



$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2Br \qquad \Delta H = -122.06\ kJ/mol$$



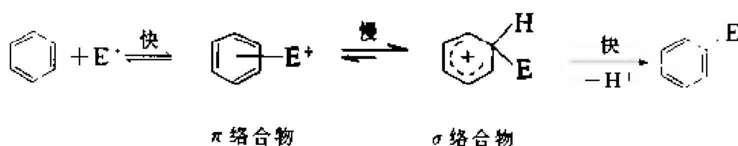
$$\Delta H = 8.36\ kJ/mol$$



$$+Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} \quad +HBr \qquad \Delta H = -45.14\ kJ/mol$$

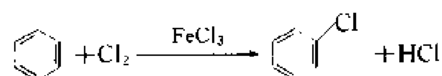
所以芳烃发生取代反应要比加成容易得多。事实上，芳烃并不发生上述的加成反应。由此可知，芳烃不易加成，而容易发生亲电取代反应，完全是由苯环的稳定性所决定的。

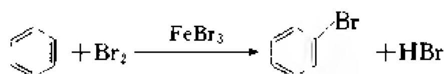
综上所述，芳烃亲电取代反应历程可表示如下：



为简化起见，在反应式中一般常把π络合物这一步略去不写。

(1) 卤化反应 在三卤化铁或三氯化铝等催化剂存在下，苯比较容易地和 Cl_2 或 Br_2 作用，生成氯苯或溴苯。



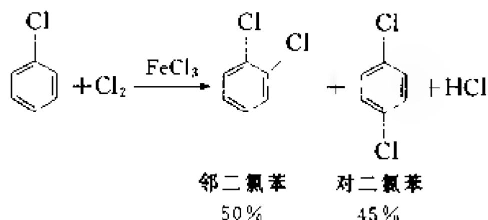


三卤化铁的作用是促使卤素分子极化而离解。

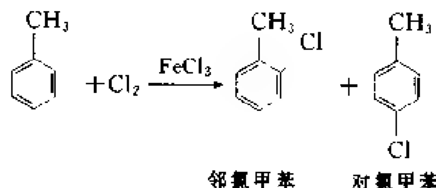


由此生成的卤素正离子 X^+ 进攻苯环，即得到卤苯。

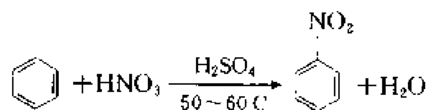
用这个反应合成氯苯和溴苯，通常还得到少量的二卤代苯，主要产物是邻位及对位异构体。例如：



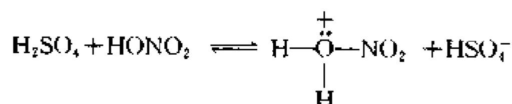
甲苯在三氯化铁存在下氯化，主要生成邻氯甲苯和对氯甲苯。



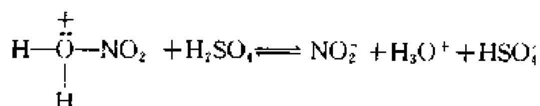
(2) 硝化反应　苯与混酸(浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 的混合物)作用生成硝基苯。



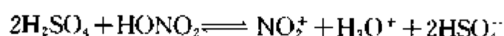
硝化反应中的亲电试剂是 NO_2^+（硝酰正离子）。以混酸为硝化剂时，硫酸作为一个酸，而硝酸则作为一个碱而起作用，先形成质子化的硝酸和酸式硫酸根离子。



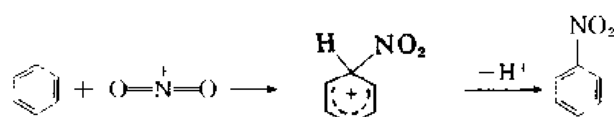
质子化的硝酸在硫酸存在下，再分解而生成硝酰正离子 NO_2^+。



上述两反应的总反应式为：

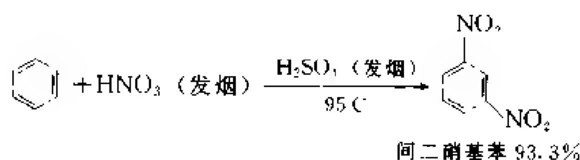


硝酰正离子是一个强的亲电试剂，它可与苯环结合先生成σ络合物，然后这个碳正离子失去一个质子而生成硝基苯。



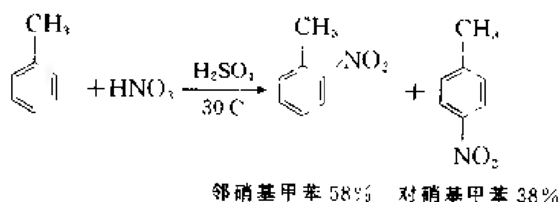
由以上反应可以看出，硝化反应中，硝酰正离子是有效的亲电试剂，而硫酸的存在有利于 NO_2^+ 离子的生成，从而也有利于硝化反应的进行。

硝基苯不容易继续硝化。要在更高的温度下或用发烟硫酸和发烟硝酸的混合物作硝化剂才能引入第二个硝基，且主要生成间二硝基苯。



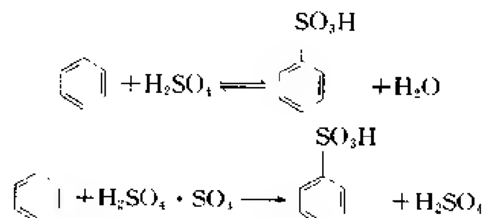
因此硝基苯比苯的硝化困难，而且第二个硝基主要是进入第一个硝基的间位。

烷基苯在混酸的作用下，也发生环上取代反应，不仅比苯容易，而且主要生成邻位和对位的取代产物。

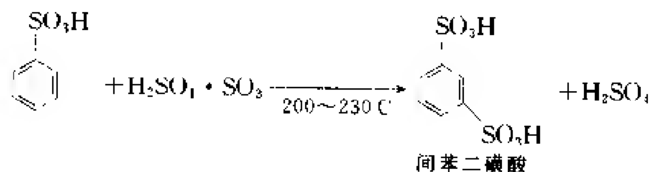


芳烃的硝化反应在工业上具有重要意义。

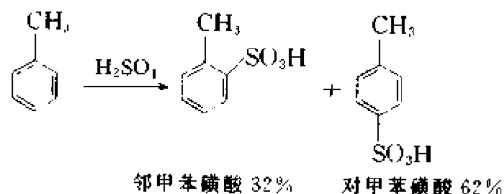
(3) 磺化反应　苯与浓硫酸的反应速度很慢，但与发烟硫酸则在室温下作用即生成苯磺酸。



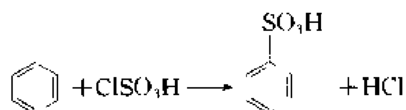
苯磺酸如在更高的温度下继续磺化，可以生成间苯二磺酸。



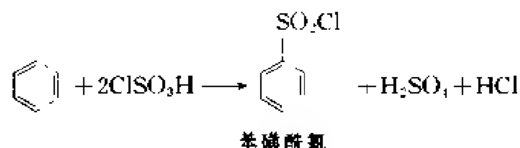
甲苯比苯容易磺化，它与浓硫酸在常温下就可以进行反应，主要产物是邻甲苯磺酸和对甲苯磺酸。



常用的磺化剂除浓硫酸、发烟硫酸外，还有三氧化硫和氯磺酸（$ClSO_3H$）等。例如：

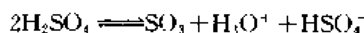


若氯磺酸过量，则得到的是苯磺酰氯。

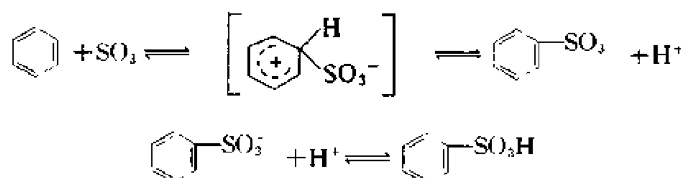


该反应是在苯环上引入一个氯磺酰基（$-SO_2Cl$），因此叫做氯磺化反应。氯磺酰基非常活泼，通过它可以制取芳磺酰胺 $ArSO_2NH_2$、芳磺酸酯 $ArSO_2OR$ 等一系列芳磺酰衍生物，在制备染料、农药和医药上具有广泛的用途。

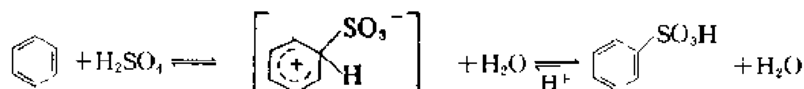
上述磺化反应中，目前认为有效的亲电试剂是从下式生成的三氧化硫。



$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3+H_3O^+ +HSO_4^-$$



和苯的硝化或卤化不同，苯的磺化反应是可逆的。如果将苯磺酸和稀硫酸或盐酸在压力下加热，或在磺化所得混合物中通入过热水蒸气，可以使苯磺酸发生水解反应而又变成苯。



磺化反应的逆反应叫做水解，该反应的亲电试剂是质子，因此又叫做质子化反应（或称去磺酸基反应）。在有机合成上，由于磺酸基容易除去，所以可利用磺酸基暂时占据环上的某些位置，使这个位置不再被其他基取代，或利用磺酸基的存在，影响其水溶性等，待其他反应完毕后，再经水解而将磺酸基脱去。该性质被广泛用于有机合成及有机化合物的分离和提纯。

磺化反应之所以可逆，是因为从反应过程中生成的 σ 络合物脱去 H^+ 和脱去 SO_3 两步的活化能（E_1 和 E_2）相差不大，因而它们的反应速度比较接近（见图 6-8）。而在硝化或卤化反应中，从相应的 σ 络合物脱 NO_2^+ 或 X^+ 的活化能高，即脱去 NO_2^+ 或 X^+ 的反应速度比脱去质子的反应速度慢得多，因此反应实际上是不可逆的。

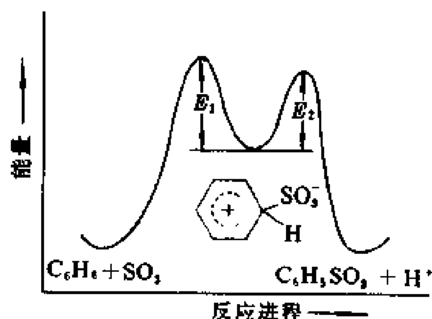
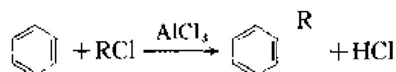


图 6-8　苯的磺化和苯磺酸的水解反应过程能量示意图

芳磺酸是强酸，其酸性强度与硫酸相当；芳磺酸不易挥发，极易溶于水。在难溶于水的芳

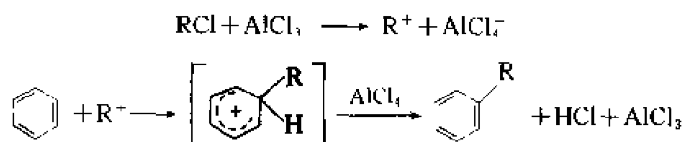
香族化合物分子中，如引入磺酸基后就得到易溶于水的物质。因此，磺化反应也常用于合成染料。此外，芳磺酸的强酸性常利用为酸性催化剂。

(4) 傅列德尔-克拉夫茨烷基化反应　芳烃与卤烷在无水三氯化铝的催化作用下，生成芳烃的烷基衍生物。反应的结果是苯环上引入了烷基，这个反应叫做傅列德尔-克拉夫茨烷基化反应，简称为烷基化反应。

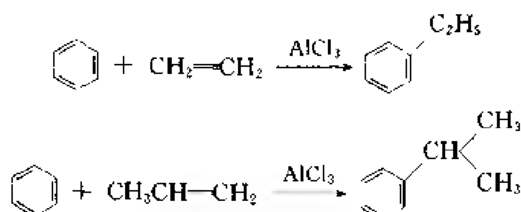


在这个反应中，三氯化铝作为一个路易斯酸，和卤烷起酸碱反应，生成了有效的亲电试剂烷基碳正离子[①]。

$$RCl + AlCl_3 \longrightarrow R^+ + AlCl_4^-$$

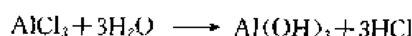


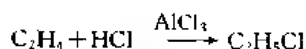
三氯化铝是烷基化反应常用的催化剂，此外 $FeCl_3$、$SnCl_4$、$ZnCl_2$、BF_3、HF、H_2SO_4 等均可作为催化剂。除卤烷外，烯烃或醇也可作为烷基化剂。例如，工业上就是利用乙烯和丙烯作为烷基化剂，制取乙苯和异丙苯。



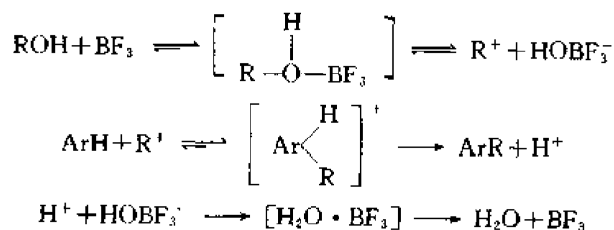
乙苯可以催化脱氢而得苯乙烯。苯乙烯是很重要的高分子单体，在合成橡胶和合成塑料以及离子交换树脂等高分子工业中应用很广泛。

在 $AlCl_3$ 存在下，由烯烃和苯制取烷基苯，还必须加入微量的水以促进反应进行。据此，可以认为该反应的烷基化剂仍为卤烷，系经下列反应生成：





用醇进行烷基化反应常用三氟化硼或三氯化铝作为催化剂，其反应历程如下：

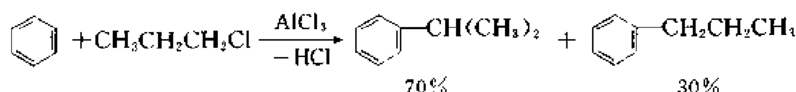


$$H^+ + HOBF_3^- \longrightarrow [H_2O \cdot BF_3] \longrightarrow H_2O + BF_3$$

由于苯环上引入烷基后，生成的烷基苯比苯更容易进行亲电取代反应，因此烷基化反应中常有多烷基苯生成。此外，还由于烷基化反应的亲电试剂是烷基碳正离子 R^+，而碳正离子容易发生重排，因此当所用的卤烷具有三个碳以上的直链烷基时，就得到由于碳正离子重排而生成

① 在伯卤烷的情况下，不一定有游离的碳正离子生成，亲电试剂可能是卤烷与三氯化铝生成的络合物。

的异构化产物。例如正氯丙烷和苯反应，约70%的产物是异丙苯。



$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} C_6H_5CH(CH_3)_2 + C_6H_5CH_2CH_2CH_3$$

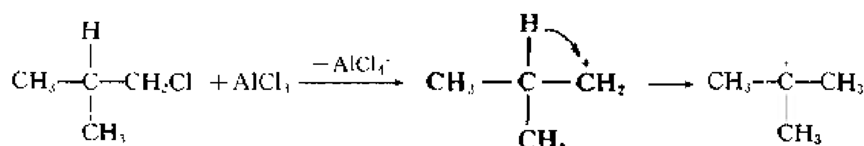
70%　　30%

这是由于正氯丙烷与三氯化铝作用生成异丙基正离子的缘故。



$$CH_3-CH(H)-\overset{\delta+}{CH_2}-\overset{\delta-}{Cl}\cdots AlCl_3 \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3 + AlCl_4^-$$

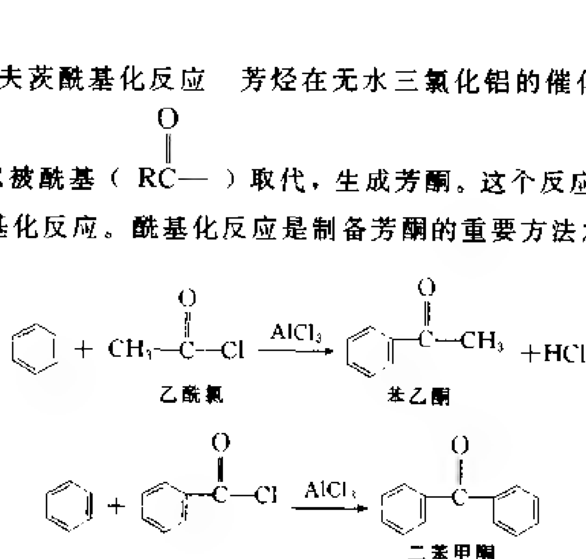
苯和2-甲基-1-氯丙烷反应，则全部生成叔丁基苯。这是由于叔丁基碳正离子更容易生成的缘故。



$$(CH_3)_2CHCH_2Cl + AlCl_3 \xrightarrow{-AlCl_4^-} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{+}{C}}-CH_3$$

当苯环上有强的间位定位基（见6.6）时，烷基化反应不容易进行。例如，硝基苯不能发生烷基化反应。由于芳烃和三氯化铝都能溶于硝基苯中，因此烷基化反应可以用硝基苯作溶剂。

（5）傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应　芳烃在无水三氯化铝的催化下与酰卤（ $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$ ）作用，则环上的氢原子可以被酰基（ $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ）取代，生成芳酮。这个反应叫做傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应，简称为酰基化反应。酰基化反应是制备芳酮的重要方法之一。例如：

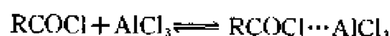


傅-克酰基化反应与烷基化反应相似，也是芳环上的亲电取代反应。进攻的亲电试剂可能是酰基化剂与催化剂作用所生成的酰基正离子：



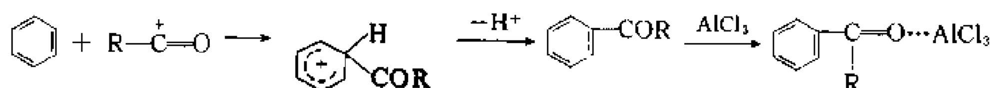
$$RCOCl + AlCl_3 \rightleftharpoons R-\overset{+}{C}=O + AlCl_4^-$$

或者是酰基化剂与催化剂所形成的络合物：



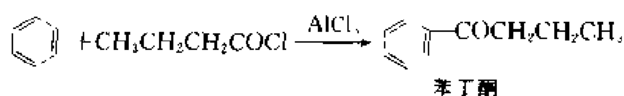
$$RCOCl + AlCl_3 \rightleftharpoons RCOCl\cdots AlCl_3$$

反应历程可表示如下：

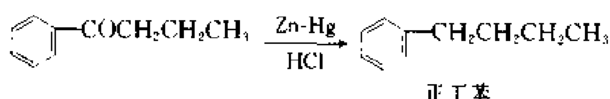


反应后生成的酮是与 $AlCl_3$ 相络合的，需再加稀酸处理，才能得到游离的酮。因此傅-克酰基化反应与烷基化反应不同，三氯化铝的用量必须过量。

芳烃与直链卤烷发生烷基化反应时，往往得到侧链重排产物。但是酰基化反应没有重排发生。例如：



生成的酮可以用锌汞齐加盐酸或者用黄鸣龙法（11.4.3）还原为亚甲基。



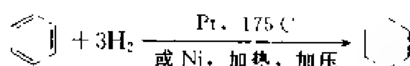
因此酰基化反应也是芳环上引入正构烷基的一个重要方法。

芳烃酰基化反应生成一元取代的产率一般是很好的，因为酰基是个间位定位基，它使苯环的活性降低，当第一个酰基取代苯环后，反应即行停止，不会生成多元取代物的混合物，这也是和烷基化反应的一个主要不同之处。

6.5.2 加成反应

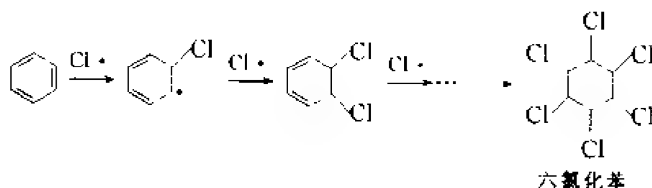
芳烃比一般不饱和烃要稳定得多，只有在特殊的条件下才发生加成反应。

（1）加氢　苯在催化剂存在时，于较高温度或加压下才能加氢生成环己烷。



（2）加氯　在紫外线照射下，苯与氯才能作用生成六氯化苯。

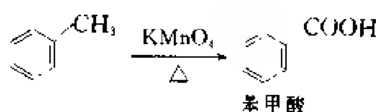


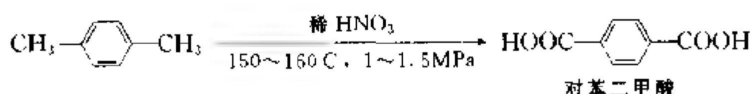


六氯化苯（$C_6H_6Cl_6$）简称六六六。目前已知的六氯化苯八种异构体中，只有 γ 异构体具有显著的杀虫活性，它的含量在混合物中占 18%左右。六六六是一种有效的杀虫剂，但由于它的化学性质稳定，残存毒性大，目前基本上已被高效的有机磷农药代替。

6.5.3 芳烃侧链反应

（1）氧化反应　常见的氧化剂如高锰酸钾、重铬酸钾加硫酸、稀硝酸等都不能使苯环氧化。烷基苯在这些氧化剂作用下，只有支链发生氧化，例如：



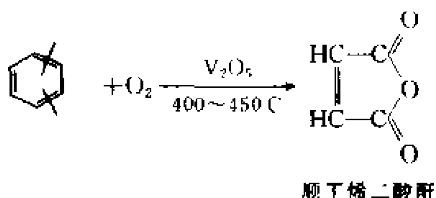


在过量氧化剂存在下，无论环上支链长短如何，最后都氧化生成苯甲酸。例如：



上述反应说明了苯环是相当稳定的，同时也说明由于苯环的影响，和苯环直接相连的碳上的氢原子（称做 α-H）活泼性增加，因此氧化反应首先发生在 α 位上，这就导致了烷基都氧化为羧基。

苯环在一般条件下不被氧化，但在特殊条件下，也能发生氧化而使苯环破裂。例如在催化剂存在下，于高温时，苯可被空气催化氧化而生成顺丁烯二酸酐。



(2) 氯化反应　在较高温度或光照射下，烷基苯可与卤素作用，但并不发生环上取代，而是与甲烷的氯化相似，芳烃的侧链氯化反应也是按自由基历程进行的。但甲苯氯化时，反应容易停留在生成苯一氯甲烷阶段。这是因为氯化反应进行中生成的苄基自由基（$C_6H_5CH_2\cdot$）比较稳定的缘故。苄基自由基稳定是由于它的亚甲基碳原子（sp^2 杂化）上的 p 轨道与苯环上的大 π 键是共轭的，这就导致亚甲基上 p 电子的离域，所以这个自由基就比较稳定（见图 6-9）。

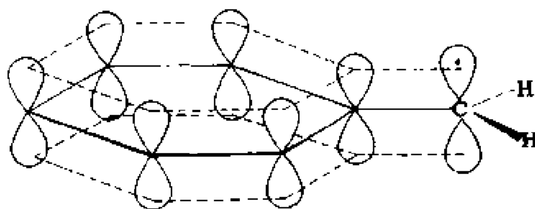
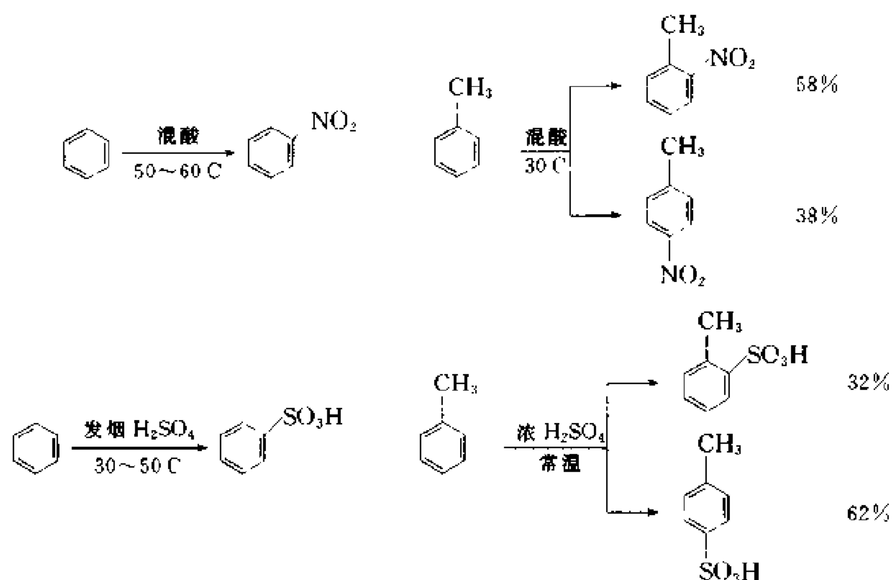


图 6-9　苄基自由基亚甲基上 p 轨道的离域

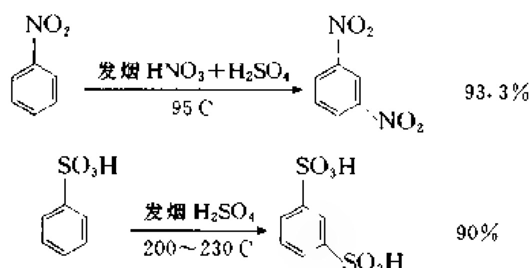
6.6 苯环上亲电取代反应的定位规律

6.6.1 定位规律

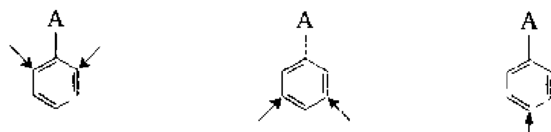
从前面讨论的一些苯环亲电取代反应中可以看出，当苯环上已有一个烷基存在时，如果让它再进一步发生取代反应，则无论发生什么取代反应，都比苯容易进行，而且第二个取代基主要进入烷基的邻位和对位。这可以从苯和甲苯的硝化和磺化的反应条件和产物组成的比较中看出来。



当苯环上已有硝基或磺酸基存在时，情况就不一样。例如，如果让硝基苯、苯磺酸进一步发生取代反应，我们可以看到，这些取代反应的进行要比苯困难些，而且第二个取代基主要进入硝基或磺酸基的间位。



当苯环上已有一个取代基，如再引入第二个取代基时，则第二个取代基在环上的位置可以有三种，即对位、间位和邻位；其中邻位和间位各有两个位置，而对位只有一个位置。



取代反应的事实表明，这三个不同位置被取代的机会并不是均等的，第二个取代基进入的位置，主要由苯环上原有取代基的性质所决定。

大量的实验结果表明（见表 6-3），不同的一元取代苯在进行同一取代反应时（例如下表中的硝化反应），按所得产物比例的不同，可以分成两类。一类是取代产物中邻位和对位异构体占优势，且其反应速度一般都要比苯快些；另一类是间位异构体为主，而且反应速度比苯慢。因此，按所得取代产物的不同组成来划分，可以把苯环上的取代基分为邻对位定位基和间位定位基两类。

（1）邻对位定位基　邻对位定位基又叫做第一类定位基。例如：$—O^-$、$—NH_2$、$—NHR$、$—NR_2$、$—OH$、$—OCH_3$、$—NHCOCH_3$、$—OCOR$、$—C_6H_5$、$—CH_3$、$—X$ 等。这些取代基与苯环

表 6-3 一元取代苯硝化反应的产物

苯环上已有的取代基	二元取代物各种异构体所占的百分比例			
	间	邻	对	邻+对
$-OH$	微量	50～55	45～50	100
$-NHCOCH_3$	2	19	79	98
$-CH_3$	4	58	38	96
$-CH_2CH_3$	<1	55	45	100
$-C(CH_3)_3$	8	12	80	92
$-F$	微量	12	88	100
$-Cl$	微量	30	70	100
$-Br$	微量	38	62	100
$-I$	微量	41	59	100
(H)	(40)	(40)	(20)	(60)
$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	100	0	0	0
$-NO_2$	93.3	6.4	0.3	6.7
$-CN$	88.5	—	—	11.5
$-SO_3H$	72	21	7	28
$-COOH$	80	19	1	20
$-CHO$	79	—	—	21
$-CCl_3$	64	7	29	36
$-COCH_3$	55	45	0	45
$-COOCH_2CH_3$	68	28	4	32

直接相连接的原子上，一般只具有单键或带负电荷。这类取代基使第二个取代基主要进入它们的邻位和对位，即它们具有邻对位定位效应，而且反应比苯容易进行（卤素例外），也就是它们能使苯环活化。

（2）间位定位基　间位定位基又叫做第二类定位基。例如：$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$、$-NO_2$、$-CN$、$-COOH$、$-SO_3H$、$-CHO$、$-COR$ 等。这些取代基与苯环相连接的原子上，一般具有重键或带正电荷。这类取代基使第二个取代基主要进入它们的间位，即它们具有间位定位效应。和苯相比，这些取代反应的进行都较困难些，也就是它们可使苯环钝化。

6.6.2　定位规律的解释

在上节讨论中我们看到，苯环上的第一个取代基可以决定第二个取代基进入环上的位置，即具有定位效应。苯环取代基的定位效应也叫做苯环的定位规律。所以会有这个规律，主要是第一个取代基对苯环影响的结果。要解释定位规律，首先必须了解为什么第一类定位基可以使苯环活化，而第二类定位基的影响都是使苯环钝化。我们知道，在芳烃和亲电试剂的取代反应过程中，需要一定的活化能才能生成 σ 络合物（即碳正离子中间体）。所以 σ 络合物的生成这一步比较慢，它是决定整个反应速度的步骤。要了解取代基对苯环究竟是活化还是钝化，就要研究这个取代基在亲电取代反应中对中间体碳正离子的生成有何影响，要看它是使中间体稳定性增加（活化能降低），还是使稳定性降低（活化能增加）。如果取代基的存在可以使中间体碳正离子更加稳定，那末 σ 络合物的生成就比较容易，也就是需要的活化能不大。这样，这一步反应速度就比苯快，整个取代反应的速度也就比苯快，那么这个取代基的影响就是使苯环活化。反之，如果该取代

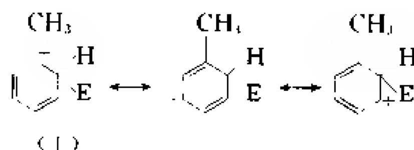
基的作用使碳正离子的稳定性降低，那么生成碳正离子需要较高的活化能，这就使这步反应比较困难，它的反应速度也就比苯慢，那么这个取代基的影响就是使苯环钝化。

下面根据不同情况分别讨论为什么取代基会影响 σ 络合物的稳定性。

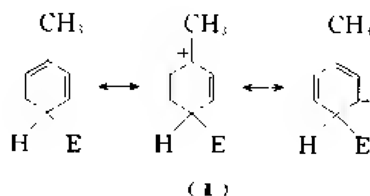
(1) 邻对位定位基的影响　这类取代基的特点是它对苯环具有推电子效应，因而使苯环电子云密度增加。

以甲苯为例，定位基是甲基，当试剂进攻甲苯不同位置时，可仿照苯取代反应时生成 σ 络合物的写法，写出所形成的中间体碳正离子的共振结构式。可以看出，这几个共振结构式的特点是它们在取代基(E)的邻位或对位都具有正电荷。

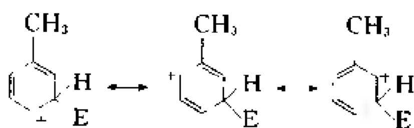
亲电试剂进攻邻位：



亲电试剂进攻对位：



亲电试剂进攻间位：

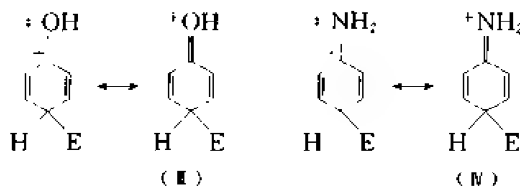


一般认为甲基与苯环相连时，甲基具有推电子性，即甲基可以通过它的诱导效应和超共轭效应把电子云推向苯环，使整个苯环的电子云密度增加。这种推电子性有利于中间体碳正离子正电性的减弱而增加其稳定性。因此我们称甲基是活化基团，它使苯环活化。但甲基对苯环的影响，在环上的不同位置是不同的。受甲基影响最大的应是和它直接相连的碳原子的位置。在进攻甲基的邻位和对位而生成的中间体碳正离子共振结构式中，(Ⅰ)式和(Ⅱ)式恰恰都在和甲基相连的碳原子上带正电荷。由于甲基的推电子效应，正电荷直接被电性中和而分散减弱，因此这两个共振结构的能量比较低，也比较稳定，它们在共振杂化体中的参与或贡献也最大。这种能量比较低因而是参与较大的共振结构，在进攻间位而形成的中间体碳正离子的共振结构中却并不存在。因此总的来说，进攻甲基的邻位和对位所形成的中间体要比进攻间位所生成的中间体能量更低，它们更稳定些，形成时所需的活化能也比较小。这样邻位和对位发生取代的速度就快，从而使第二个取代基主要进入甲基的邻位和对位。

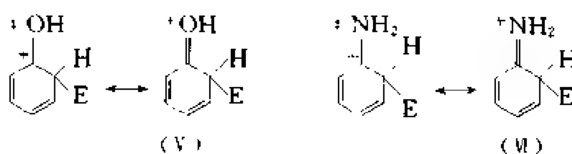
如果苯环上的第一类定位基是—NH_2、—OH 等，则它们与苯环直接相连的杂原子上都具有未共用电子对。由于杂原子上未共用 p 电子对可以通过共轭效应向苯环离域，所以就增加了

苯环的电子云密度。当苯环的邻位和对位受到进攻时，所形成的中间体碳正离子的共振结构式中，除了具有与进攻甲基邻位和对位相似的共振结构式外，还应包括下列共振结构式：

亲电试剂进攻对位：



亲电试剂进攻邻位：



从(Ⅲ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)四个共振结构式可以看出，参与共轭体系的原子都具有八隅体的结构。这样的结构是特别稳定的［见 6.1.2 (2)］。所以它们在共振杂化体中的参与程度要比其他的共振结构大得多，因此包含这些共振结构的共振杂化体碳正离子也特别稳定，而且容易生成。所以苯环上有—NH_2 和—OH 等存在时，都可以使进一步的取代反应容易进行，它们都是强的邻对位定位基。由此可见，第一类定位基能使苯环活化都是由于这类定位基的推电子性所引起的。所谓苯环活化，实则是指取代反应中，中间体碳正离子容易生成，特别是邻对位被取代的中间体碳正离子更容易生成。第一类定位基所以能定位于邻位和对位，只是因为它对邻位和对位的活化要比间位强得多。

邻对位定位基对中间体碳正离子稳定性及其形成时活化能大小的影响，可以用甲苯和苯在反应过程中的能量变化比较图（图 6-10）表示出来。

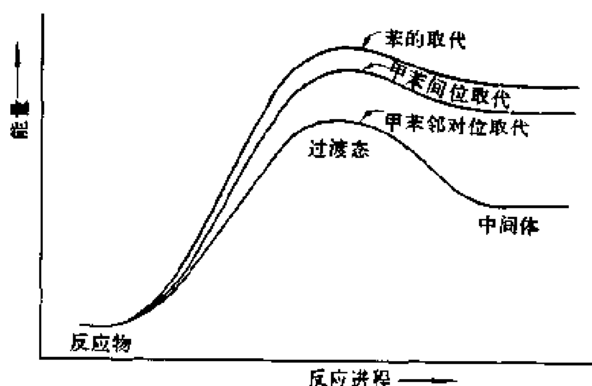


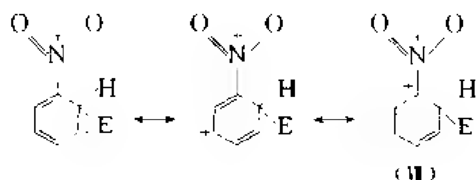
图 6-10　甲苯和苯亲电取代中的能量变化比较

由图可见，甲苯的亲电取代都比苯容易进行，而甲苯的邻位和对位取代又比间位取代容易进行。

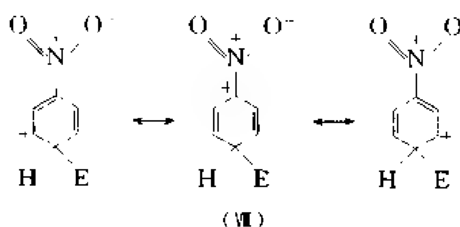
(2) 间位定位基的影响　这类定位基的特点是它具有吸电子效应，它使苯环的电子云密度下降，从而增加了中间体碳正离子生成时的正电荷。这种碳正离子中间体能量比较高，稳定性

低，不容易生成，这就是钝化的实质。但是间位定位基对苯环的影响在苯环的不同位置也是不同的。可以用硝基苯为例来加以说明。硝基对苯环具有强的吸电子诱导效应和共轭效应。虽然这种吸电子效应的影响是遍及整个苯环的，但和硝基直接相连的碳原子上影响最大。硝基苯在取代反应中形成的中间体碳正离子可以用下列共振结构式来表示。

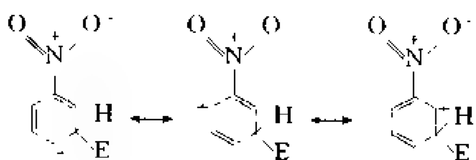
亲电试剂进攻邻位：



亲电试剂进攻对位：



亲电试剂进攻间位：



亲电试剂进攻硝基的邻位和对位时所生成的碳正离子共振结构式（Ⅵ）和（Ⅶ）中，硝基氮原子和它直接相连的碳原子都带正电荷，能量特别高，因而是不稳定的共振结构［见 6.1.2（2）］。而在亲电试剂进攻硝基间位的共振结构中，却不存在这种结构。因此进攻硝基间位生成的碳正离子中间体要比进攻邻位和对位生成的中间体碳正离子的能量低和稳定些，所以在硝基间位上的亲电取代反应要比邻位和对位上的亲电取代反应快得多，取代产物以间位为主。由此可知，第二类定位基使苯环钝化，都是由于这类定位基的吸电子性引起的，这种影响遍及苯环的所有位置，但邻位和对位上的影响更大。第二类定位基所以定位于间位，只是因为邻位和对位受到的钝化影响更甚于间位受到的影响，相对来说，间位取代的中间体碳正离子比较稳定些，比较容易生成，所以主要得到间位取代产物。

间位定位基对苯环的钝化的影响，也就是对中间体碳正离子稳定性及其形成时活化能大小的影响，可以用硝基苯和苯的亲电取代过程中的能量变化比较图（图 6-11）表示出来。

（3）卤原子的定位效应　卤原子的情况比较特殊，它是钝化苯环的邻对位定位基。这是两个相反的效应——吸电子诱导效应和推电子共轭效应的综合结果。卤原子是强吸电子取代基，通过诱导效应，可使苯环钝化，所以卤原子是个钝化基团。但是当发生亲电取代反应时，卤原子上未共用p电子对和苯环的大π键共轭而向苯环离域，当卤原子的邻位和对位受亲电试剂进

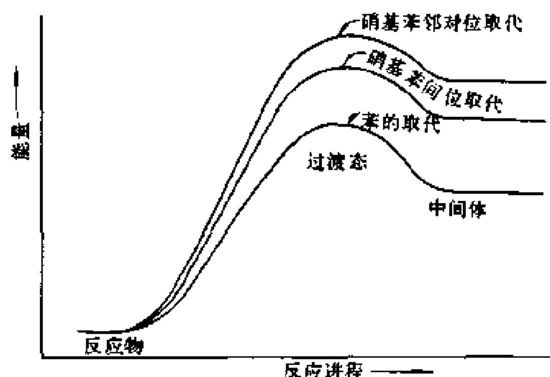


图 6-11　硝基苯和苯亲电取代中的能量变化比较

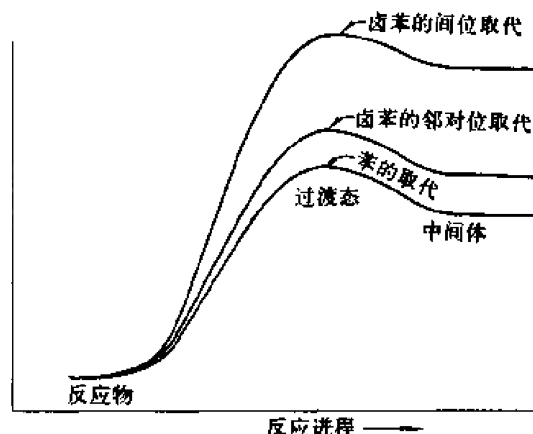
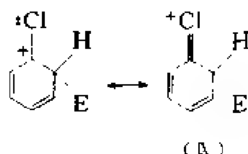


图 6-12　卤苯和苯亲电取代中能量变化比较

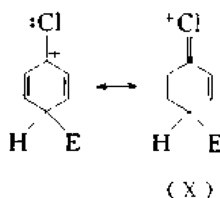
攻时，所生成的碳正离子中间体应该还有下面的共振结构共同参与贡献。

亲电试剂进攻邻位：



（Ⅸ）

亲电试剂进攻对位：



（Ⅹ）

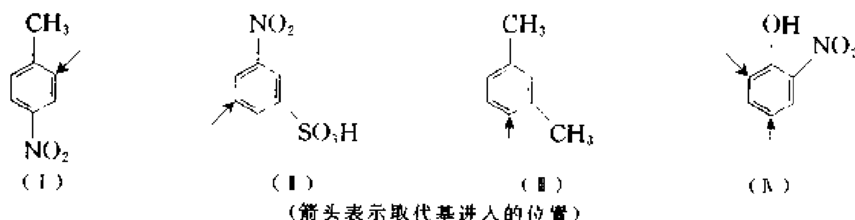
在共振结构（Ⅸ）式和（Ⅹ）式中，参与共轭体系的各原子都是八隅体结构，它们都是很稳定的共振结构，因而也是重要的参与结构。当卤原子的间位受到进攻时，形成的中间体碳正离子却不存在这种比较稳定的共振结构。因此进攻邻位和对位的中间体碳正离子比较容易生成，也比较稳定，取代产物中邻位和对位产物占优势。由此可见，卤原子的诱导效应使苯环钝化，使亲电取代反应的进行比苯困难。而卤原子的未共用 p 电子对的共轭效应却使邻位和对位上的钝化作用小于间位，所以主要得到邻位和对位取代产物。

卤原子对苯环钝化和对中间体碳正离子稳定性及其形成时活化能大小的影响，可以通过卤苯和苯在亲电取代过程中的能量变化比较图（图 6-12）中显示出来。

6.6.3　苯的二元取代产物的定位规律

苯环上已有两个取代基时，第三个取代基进入的位置，则由原有两个取代基来决定。一般可能有以下几种情况：

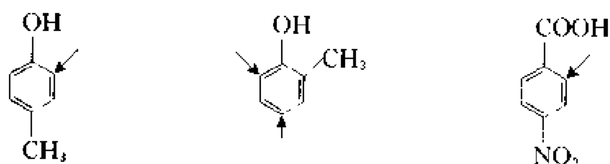
(1) 两个取代基的定位效应一致时，第三个取代基进人位置由上述取代基的定位规则来决定。例如：



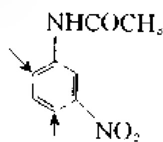
(箭头表示取代基进入的位置)

有时也受到其他因素的影响，例如（Ⅲ）式所示，由于空间效应的影响，两个甲基之间的位置就很难进入取代基，虽然这个位置是两个甲基的邻位。

(2) 两个取代基的定位效应不一致时，第三个取代基进人的位置主要由定位效应强的取代基所决定。例如：



当两个取代基属于不同类型时，第三个取代基进人位置一般由邻对位定位基决定。例如：



习　　题

1. 写出分子式为 C_9H_{12} 的单环芳烃所有异构体，并命名之。

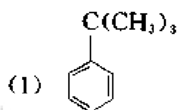
2. 写出下列化合物的构造式：

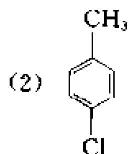
(1) 间二硝基苯　(2) 对溴硝基苯　(3) 1,3,5-三乙苯

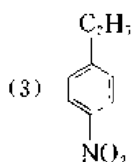
(4) 对羟基苯甲酸　(5) 2,4,6-三硝基甲苯　(6) 间碘苯酚

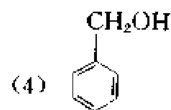
(7) 对氯苄氯　(8) 3,5-二硝基苯磺酸

3. 命名下列化合物：

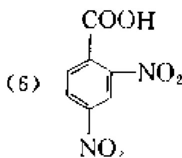
(1) 

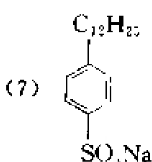
(2) 

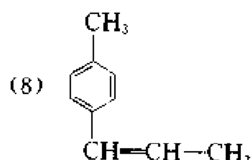
(3) 

(4) 

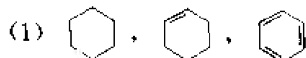
(5) 

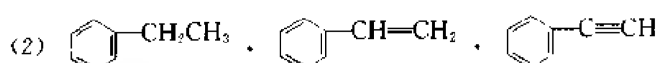
(6) 

(7) 

(8) 

4. 用化学方法区别各组化合物：

(1) 

(2) 

5. 以构造式表示下列各化合物经硝化后可能得到的主要一硝基化合物（一个或几个）：

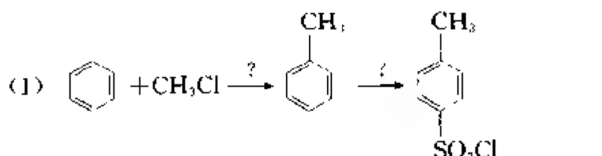
(1) C_6H_5Br　　(2) $C_6H_5NHCOCH_3$　　(3) $C_6H_5C_2H_5$

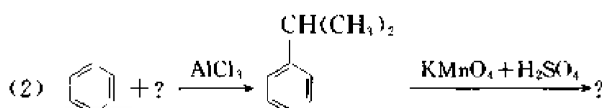
(4) C_6H_5COOH　　(5) o-$C_6H_4(OH)COOH$　　(6) p-$CH_3C_6H_4COOH$

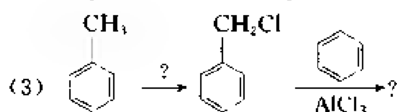
(7) m-$C_6H_4(OCH_3)_2$　　(8) m-$C_6H_4(NO_2)COOH$　　(9) o-$C_6H_4(OH)Br$

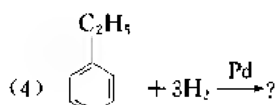
(10) 邻甲苯酚　　(11) 对甲苯酚　　(12) 间甲苯酚

6. 完成下列各反应式：

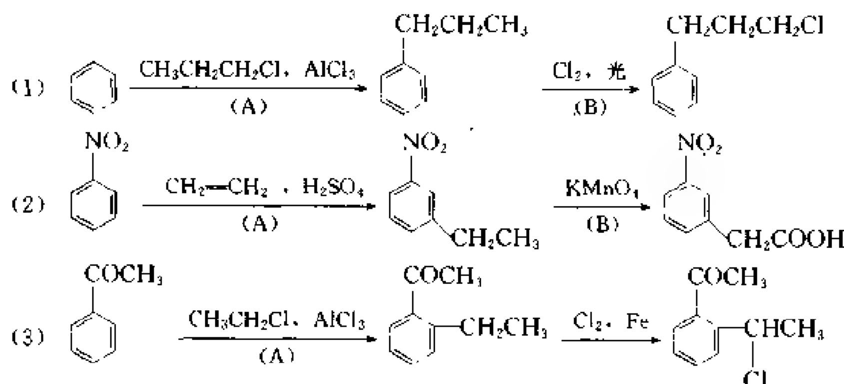
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

7. 指出下列反应中的错误。



8. 试将下列各组化合物按环上硝化反应的活泼性顺序排列。

(1) 苯，甲苯，间二甲苯，对二甲苯

(2) 苯，溴苯，硝基苯，甲苯

(3) 对苯二甲酸，甲苯，对甲苯甲酸，对二甲苯

(4) 氯苯，对氯硝基苯，2，4-二硝基氯苯

9. 试扼要写出下列合成步骤，所需要的脂肪族或无机试剂可任意选用。

(1) 甲苯⟶4-硝基-2-溴苯甲酸，3-硝基-4-溴苯甲酸

(2) 邻硝基甲苯⟶2-硝基-4-溴苯甲酸

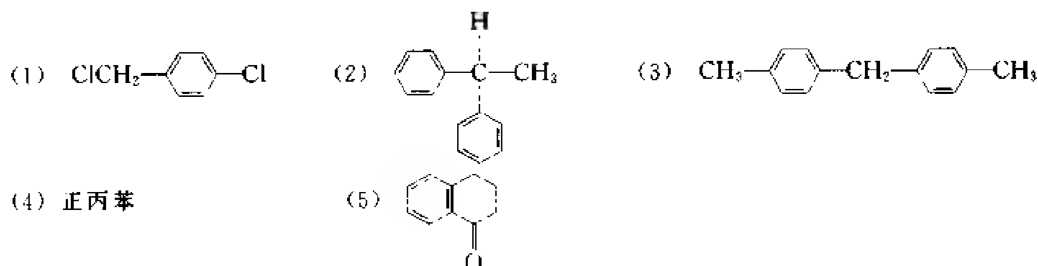
(3) 间二甲苯⟶5-硝基-1，3-苯二甲酸

(4) 苯甲醚⟶4-硝基-2，6-二溴苯甲醚

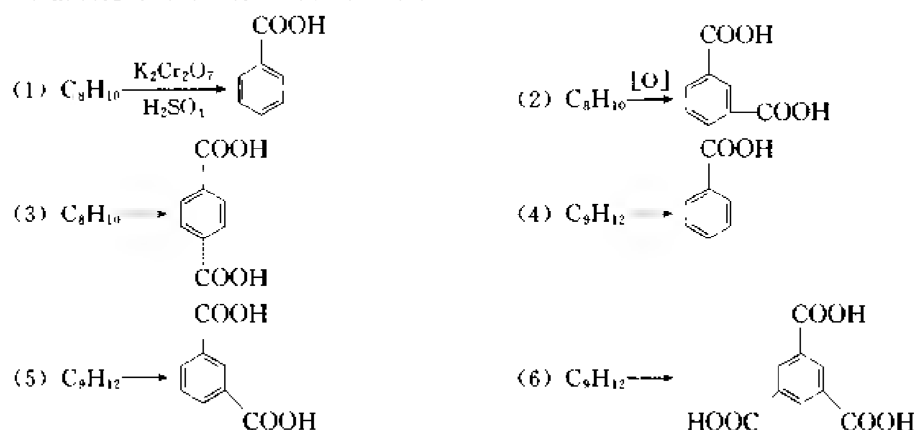
(5) 对二甲苯⟶2-硝基-1，4-苯二甲酸

(6) 苯⟶间氯苯甲酸

10. 以苯、甲苯及其他必要的试剂合成下列化合物：



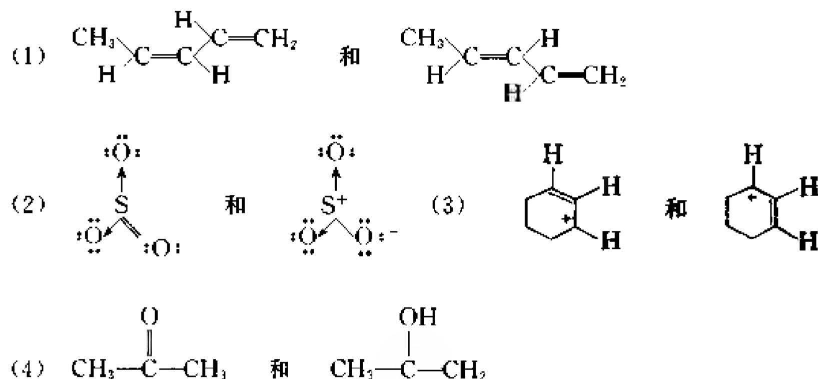
11. 根据氧化得到的产物，试推测原料芳烃的结构。



12. 三种三溴苯经过硝化后，分别得到三种、二种和一种一元硝基化合物。试推测原来三溴苯的结构和写出它们的硝化产物。

13. 某不饱和烃 A 的分子式为 C_9H_8，它能和氯化亚铜氨溶液反应产生红色沉淀。化合物 A 催化加氢得到 B (C_9H_{12})。将化合物 B 用酸性重铬酸钾氧化得到酸性化合物C ($C_8H_6O_4$)。将化合物 C 加热得到 D ($C_8H_4O_3$)。若将化合物 A 和丁二烯作用则得到另一个不饱和化合物 E，将化合物 E 催化脱氢得到 2 甲基联苯。写出化合物 A、B、C、D、E 的构造式及各步反应方程式。

14. 指出下列几对结构中，哪些是共振结构？

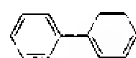


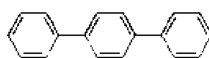
15. 苯甲醚在进行硝化反应时，为什么主要得到邻和对硝基苯甲醚？试从理论上解释之。

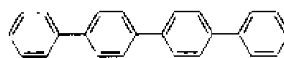
第七章　多环芳烃和非苯芳烃

按照苯环相互联结方式，多环芳烃可分为如下三种：

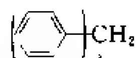
（1）联苯和联多苯类　这类多环芳烃分子中有两个或两个以上的苯环直接以单键相联结，如联苯、联三苯等。


联苯

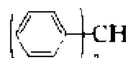

对联三苯


4，4'-二苯基联苯（联四苯）

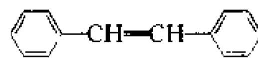
（2）多苯代脂烃类　这类多环芳烃可看作是脂肪烃中两个或两个以上的氢原子被苯基取代，如二苯甲烷、三苯甲烷等。



二苯甲烷

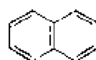


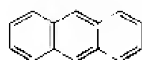
三苯甲烷

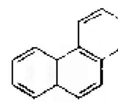


1，2-二苯乙烯

（3）稠环芳烃　这类多环芳烃分子中有两个或两个以上的苯环以共用两个相邻碳原子的方式相互稠合，如萘、蒽、菲等。


萘


蒽


菲

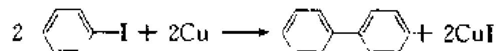
多环芳烃中，以稠环芳烃比较重要。

7.1　联苯及其衍生物

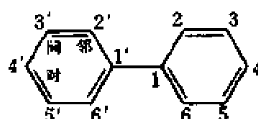
工业上联苯是由苯蒸气通过温度在700℃以上红热的铁管、热解得到。



实验室中可由碘苯与铜粉共热而制得。

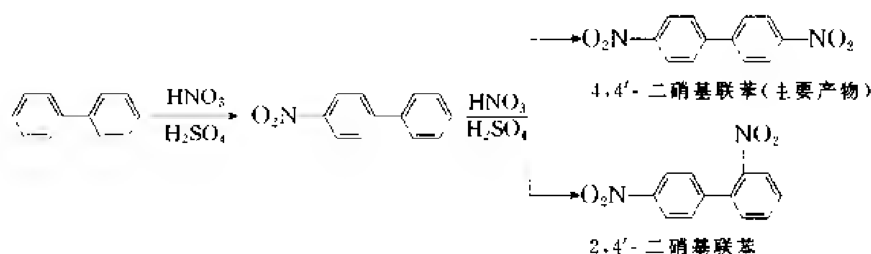


联苯为无色晶体，熔点70℃，沸点254℃，不溶于水而溶于有机溶剂。联苯的化学性质与苯相似，在两个苯环上均可发生磺化、硝化等取代反应。联苯环上碳原子的位置采用下式所示的编号来表示：

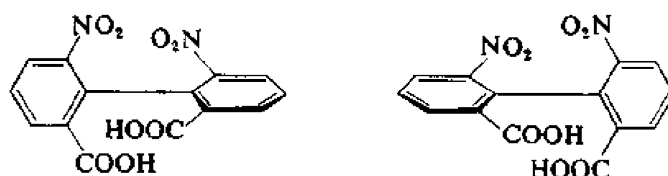


联苯可以看作是苯的一个氢原子被苯基所取代，而苯基是邻对位定位基，所以当联苯发生

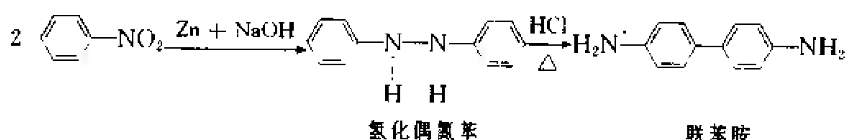
取代反应时，取代基主要进入苯基的对位，同时也有少量的邻位产物生成。例如联苯硝化时，主要是生成 4,4′-二硝基联苯。



在联苯分子中，两个苯环可以围绕两个环之间的单键自由地相对旋转。但当这两个环的邻位有取代基存在时，例如在 6,6′-二硝基-2,2′-联苯二甲酸分子中，由于这些取代基的空间阻碍，联苯分子的自由旋转受到限制，从而使两个环平面不在同一平面上，这样就有可能形成下列两种异构体。



联苯最重要的衍生物是 4,4′-二氨基联苯，也称联苯胺。联苯胺可由 4,4′-二硝基联苯还原得到。但工业上，联苯胺可方便地由硝基苯为原料制取。硝基苯在碱性溶液中还原时可得到氢化偶氮苯（见 15.4.2），氢化偶氮苯在强无机酸（盐酸或硫酸）存在下，能发生重排而得到联苯胺。这个重排反应称为联苯胺重排。



氢化偶氮苯的衍生物也能发生这种重排，因此利用这个反应，可以由氢化偶氮苯衍生物来制取联苯胺的衍生物。

联苯胺是无色晶体，熔点 127℃。它曾是许多合成染料的中间体。由于该化合物对人体有较大毒性，且有致癌可能，近来已少用。

7.2 稠环芳烃

7.2.1 萘及其衍生物

萘是最简单的稠环芳烃，分子式为 $C_{10}H_8$。它是煤焦油中含量最多的化合物，约达 6%，可以从煤焦油中提炼得到。

(1) 萘的结构、同分异构现象和命名　萘的结构和苯类似，它也是一个平面状分子。萘分子中每个碳原子也以 sp^2 杂化轨道与相邻的碳原子及氢原子的原子轨道相互交盖而形成 σ 键。十个碳原子都处在同一平面上，联接成两个稠合的六元环，八个氢原子也在同一平面上。每个

碳原子还有一个 p 轨道，这些对称轴平行的 p 轨道侧面相互交盖，形成包含十个碳原子在内的 π 分子轨道。在基态时，10 个 π 电子分别处在五个成键轨道上。所以萘分子中没有一般的碳碳单键，也没有一般的碳碳双键，而是特殊的大 π 键。由于 π 电子的离域，萘具有 255kJ/mol 的共振能（离域能）。图 7－1 表示萘分子结构及其 π 分子轨道示意图。

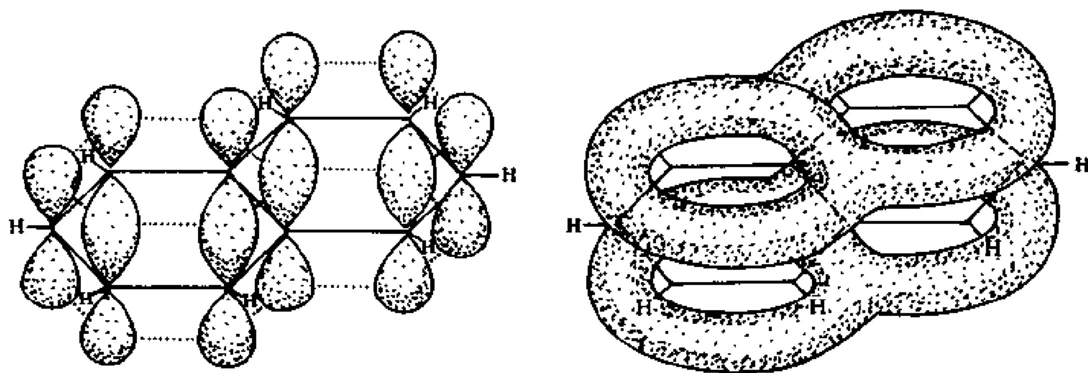
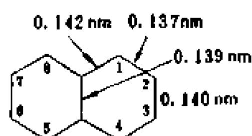
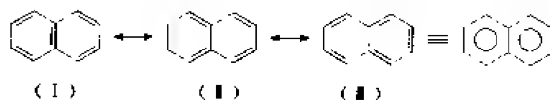


图 7－1　萘的 π 分子轨道示意图

萘的各碳碳键的键长并不完全相等，经 X 衍射法测定，萘分子各键的键长如下：



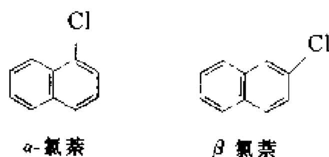
萘分子结构可用如下共振结构式表示：



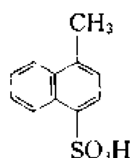
但一般常用下式来表示：



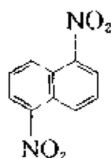
萘分子中不仅各个键的键长有所不同，各碳原子的位置也不完全等同，其中 1、4、5、8 四个位置是等同的，叫做 α 位；2、3、6、7 四个位置也是等同的，叫做 β 位。因此萘的一元取代物可有两种。例如：



萘的二元取代物的异构体就更多。两个取代基相同的二元取代物可有 10 种，两个取代基不同时则有 14 种。萘的二元取代物的命名可以参照下例：



对甲萘磺酸



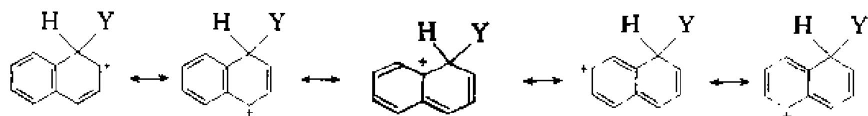
1,5-二硝基萘

(2) 萘的性质　萘是白色晶体，熔点80.5℃、沸点218℃，有特殊的气味，易升华。它不溶于水，易溶于热的乙醇及乙醚。常用作防蛀剂。萘在染料合成中应用很广，大部分用于制造邻苯二甲酸酐。

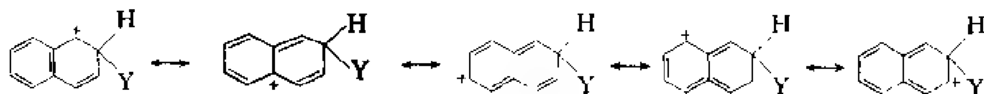
萘的结构形式上可看作是由两个苯环稠合而成，但它的共振能并不是苯的2倍，即2×152=304kJ/mol，而只是255kJ/mol。因此萘的稳定性比苯弱一些。萘比苯容易发生加成和氧化反应，萘的取代反应也比苯容易进行。

(A) 取代反应　萘可以起卤化、硝化、磺化等亲电取代反应。萘的α位活性比β位大，所以取代反应中一般得到α取代产物。

亲电取代反应中，萘的α位活性大于β位，一般也可以用中间体碳正离子的稳定性及其形成过渡态时的活化能高低来予以解释。当萘的α位被取代时，中间体碳正离子的结构可以用下列共振结构式来表示：

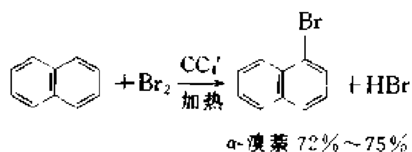


如果β位被取代，则中间体碳正离子的结构可以用下列共振结构式表示：



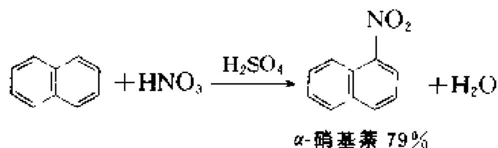
在α位取代所成的共振结构式中，第一、第二两个共振结构式仍保持了一个苯环的结构，它们的能量比较低，在共振杂化体的组成中贡献比较大。在β位取代的共振结构式中，只有第一个共振结构式保留了苯环的结构，它的能量低，贡献大，其余四个共振结构式能量都比较高，所以就整个共振杂化体来说，β取代的能量高，β取代的中间体碳正离子在形成过渡态时，活化能也高，因此萘的亲电取代一般发生在α位。

(a) 卤化　萘与溴在四氯化碳溶液中加热回流，反应在不加催化剂的情况下就可以进行，得到α-溴萘。



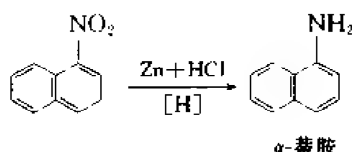
α-溴萘 72%～75%

(b) 硝化　萘用混酸硝化，主要产物为α-硝基萘。其反应速度比苯的硝化要快几百倍。



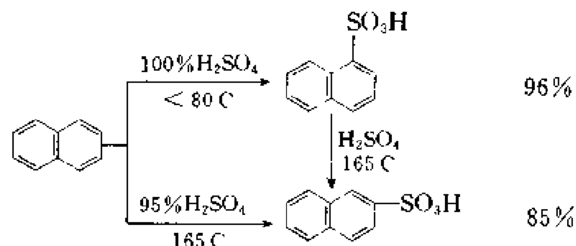
α-硝基萘 79%

α-硝基萘是黄色针状结晶，熔点61℃，不溶于水而溶于有机溶剂。常用于制备α-萘胺：

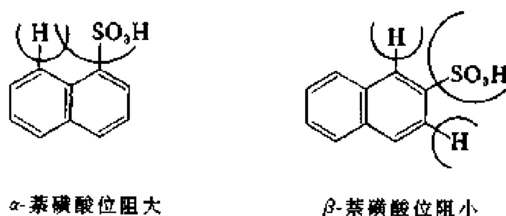


α-萘胺是合成偶氮染料重要的中间体（见16.3）。

(c) 磺化　萘的磺化反应也是可逆反应。磺酸基进入的位置和反应温度有关。萘与浓硫酸在80℃以下作用，主要产物为α-萘磺酸；在较高温度下(165℃)作用，主要产物为β-萘磺酸。



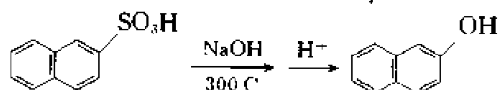
由于萘的α位活性比β位大，萘在较低温度下磺化，反应产物主要是α-萘磺酸，但由于磺酸基的体积比较大，与异环α位上的氢原子在空间有相互干扰，因此α-萘磺酸是比较不稳定的。虽然如此，但在较低的磺化温度下，α-萘磺酸的生成速度快，而且在低温时逆反应并不显著，α-萘磺酸生成后不易转变成其他化合物，所以仍可以得到α取代产物。当在较高温度下磺化时，先生成的α-萘磺酸也可发生显著的逆反应而仍转变为萘，即它的脱磺酸基反应的速度也增加。此外，在较高温度下磺化时，β-萘磺酸也容易生成，且由于不存在磺酸基与邻环α-H的空间干扰，它比α-萘磺酸稳定，生成后又不易脱去磺酸基，即它的逆反应很小，因此它是高温磺化时的主要产物。



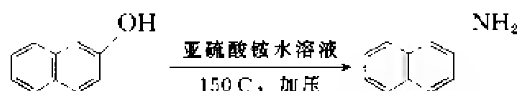
α-萘磺酸位阻大　　β-萘磺酸位阻小

实验证明，在165℃左右，α-萘磺酸、β-萘磺酸和未作用的萘能迅速达成平衡，而在100℃以下则需要长时间才能达成平衡。这说明α-萘磺酸在较高温度下水解的速度加快。β-萘磺酸比较稳定，生成后水解速度也慢，随着反应的进行，可以逐渐积累起来，达成平衡后β异构体就成为主要产物。α-萘磺酸如果加热到165℃左右也能逐渐转变成β-萘磺酸。由此可见，萘在较低温度磺化得α异构体，是因为α位活泼，α-萘磺酸生成的速度快，此时反应产物受动力学控制。萘在较高温度下磺化，由于反应能迅速达成平衡，就有利于更稳定的β异构体的生成，因此反应产物是受热力学控制的（见4.8.1）。

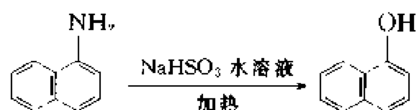
萘的亲电取代反应一般发生在α位，主要得到α取代产物。但只有β-萘磺酸却比较容易得到。因此萘的其他β衍生物往往都是通过β-萘磺酸来制取。例如，由萘磺酸碱熔可得到萘酚：



和苯酚不同，萘酚的羟基比较容易被氨基置换而生成萘胺。



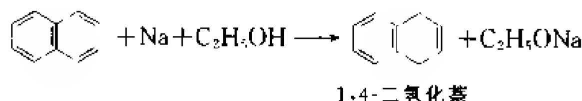
这个反应叫布赫雷尔反应。这个反应实际上是可逆的。因为在亚硫酸盐存在下，β-萘胺也容易水解生成β-萘酚。α-萘酚也有同样的反应。



因此利用这个反应，按照不同条件，可由萘酚制萘胺或由萘胺制萘酚。

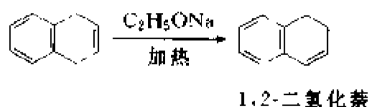
萘酚和萘胺都是合成偶氮染料重要的中间体（参见 16.3），因此萘的磺化反应，尤其是高温磺化，在有机合成上，特别是合成染料有着重要的应用。

（B）加氢　萘比苯容易起加成反应，用钠和乙醇就可以使萘还原成 1,4-二氢化萘：



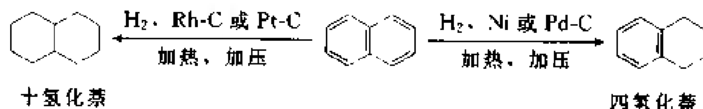
1,4-二氢化萘

1,4-二氢化萘不稳定，与乙醇钠的乙醇溶液一起加热，容易异构变成 1,2-二氢化萘：



1,2-二氢化萘

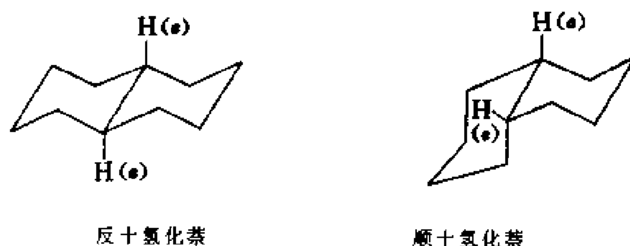
用钠和戊醇使萘还原，反应在更高温度下进行，这时得到 1,2,3,4-四氢化萘。萘催化加氢也生成四氢化萘，如果催化剂或反应条件不同，也可以生成十氢化萘：



十氢化萘　　　　四氢化萘

四氢化萘又叫萘满，是沸点 270.2℃的液体，十氢化萘又叫萘烷，是沸点 191.7℃的液体，它们都是良好的高沸点溶剂。

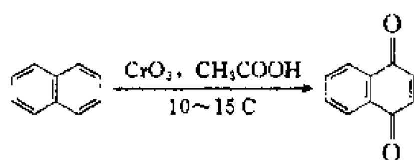
十氢化萘有两种构象异构体，即两个环己烷分别以顺式或反式相稠合。顺式沸点 194℃，反式沸点 185℃。电子衍射证明这两个环都以椅型存在。它们的构象可以表示如下：



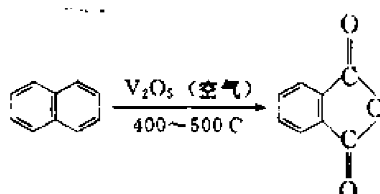
反十氢化萘　　　　顺十氢化萘

十氢化萘分子中一个环可以看作是另一个环上的两个取代基。在反十氢化萘中，这两个取代基都是 *e* 键；在顺十氢化萘中，则一个取代基是 *e* 键，另一个是 *a* 键。因此反式构象比顺式稳定。

（C）氧化反应　萘比苯容易氧化，不同条件下，得到不同的氧化产物。例如，萘在醋酸溶液中用氧化铬进行氧化，则其中一个环被氧化成醌，生成 1,4-萘醌（也叫 α-萘醌）。



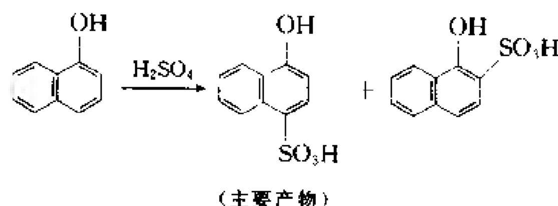
在强烈氧化条件下，则一个环破裂，得到邻苯二甲酸酐：



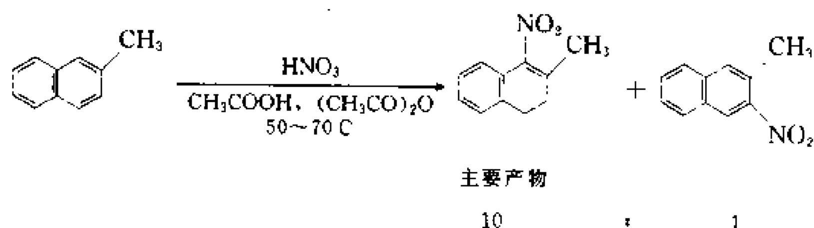
邻苯二甲酸酐在化学工业上有广泛的用途，它是许多合成树脂、增塑剂、染料等的原料。

（3）萘环的取代规律　萘衍生物进行取代反应的定位作用，要比苯衍生物复杂些，原则上讲，在萘环中引入第二个取代基的位置，要由原有取代基的性质和位置以及反应时的条件来决定，但由于α位的活性高，在一般情况下，第二个取代基容易进入α位。此外，环上的原有取代基还决定发生同环取代或是异环取代。

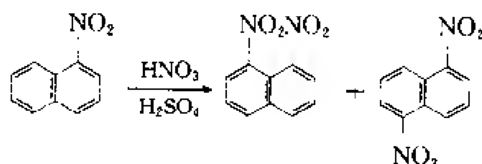
当第一个取代基是邻对位定位基时，由于它能使和它连接的环活化，因此第二个取代基就进入该环，即发生“同环取代”。如果原来取代基是在α位，则第二个取代基主要进入同环的另一α位。例如：

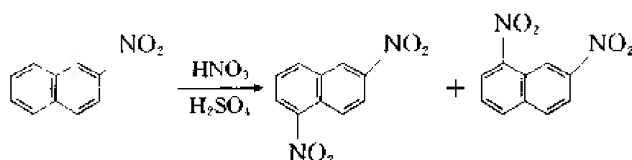


如果原有取代基是在β位，则第二个取代基主要进入与它相邻的α位。例如：

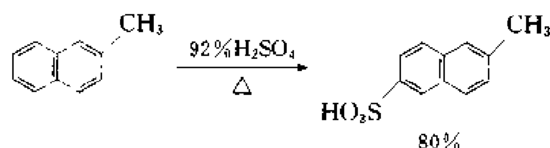


当第一个取代基是间位定位基时，它使所连接的环钝化，第二个取代基便进入另一环上，发生了“异环取代”。不论原有取代基是在α位还是β位，第二个取代基一般是进入另一环上的α位。例如：





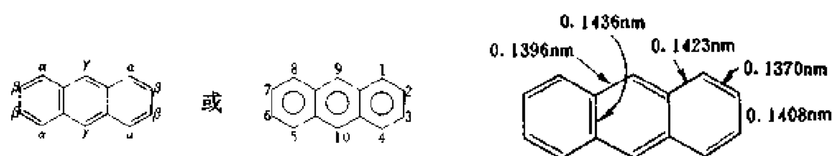
上面所讨论的仅仅是一般原则，实际上影响萘环取代的因素比较复杂，因此有许多萘衍生物取代反应的定位并不完全符合上述规律。例如：



7.2.2 蒽及其衍生物

(1) 蒽的来源和结构　蒽存在于煤焦油中，分子式为$C_{14}H_{10}$。它可以从分馏煤焦油的蒽油馏分中提取。

蒽分子中含有三个稠合的苯环，X衍射法证明，蒽所有的原子都在同一平面上。环上相邻碳原子的p轨道侧面相互交盖，形成了包含14个碳原子的π分子轨道。与萘相似，蒽的碳碳键键长也并不完全相同。蒽的结构和键长可表示如下：



蒽的各碳原子的位置并不完全等同，其中1、4、5、8位是相同的，称为α位；2、3、6、7位也相同，称为β位；9、10位等同，叫做γ位，或称中位。因此蒽的一元取代物有α、β和γ三种异构体。

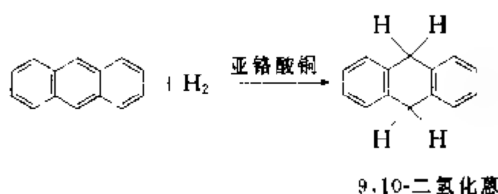
(2) 蒽的性质　蒽为白色晶体，具有蓝色的荧光，熔点216°C，沸点340°C。它不溶于水，难溶于乙醇和乙醚，而能溶于苯。

蒽比萘更容易发生化学反应。蒽的γ位最活泼，反应一般都发生在γ位。蒽的共振能是351kJ/mol。如果与苯、萘的共振能比较，可以看出，随着分子中稠合环的数目增加，每个环的共振能数值却逐渐下降，所以稳定性也逐渐下降。与此相应，它们也越来越容易进行氧化和加成反应。

共振能/$kJ \cdot mol^{-1}$	152	255	351
每个环共振能/$kJ \cdot mol^{-1}$	152	128	117

化学反应性能
氧化 →
还原 →
加成 →
活泼性递增 →

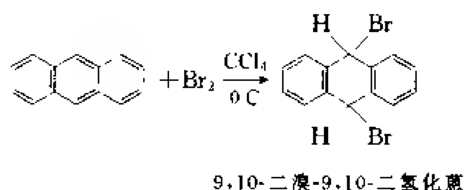
(A) 加成反应　蒽容易在9、10位上起加成反应。例如催化加氢生成9,10-二氢化蒽。



9,10-二氢化蒽

也可以用钠和乙醇使蒽还原为 9,10-二氢化蒽。

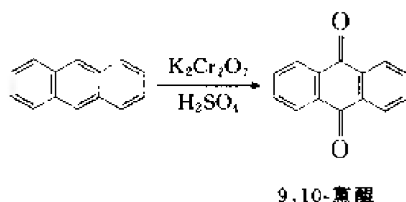
氯或溴与蒽在低温下即可进行加成反应。例如：



9,10-二溴-9,10-二氢化蒽

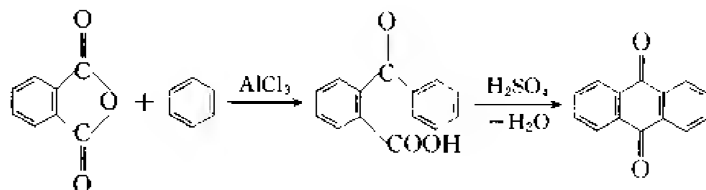
蒽的加成反应发生在 γ 位的原因是由于加成后能生成稳定产物。因为 γ 位加成产物的结构中还留有两个苯环（共振能约为 301kJ/mol），而其他位置（α 位或 β 位）的加成产物中则留有一个萘环（共振能约为 255kJ/mol）。前者比后者更为稳定，因此 9、10 位容易发生加成反应。蒽的其他反应也往往发生在 γ 位上。

(B) 氧化反应　重铬酸钾加硫酸可使蒽氧化为蒽醌。



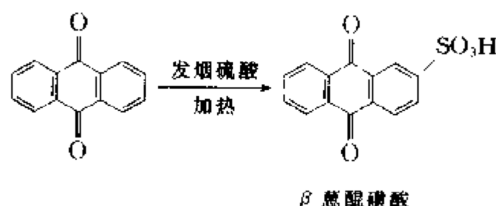
9,10-蒽醌

工业上一般以 V_2O_5 为催化剂，采用在 300～500℃空气催化氧化的方法制造蒽醌。它也可以由苯和邻苯二甲酸酐通过傅-克酰基化反应来合成（见 6.5.5）。



蒽醌是浅黄色结晶，熔点 275℃。蒽醌不溶于水，也难溶于多数有机溶剂，但易溶于浓硫酸。

蒽醌和它的衍生物是许多蒽醌类染料的重要原料，其中 β-蒽醌磺酸尤为重要。它可由蒽醌磺化得到：



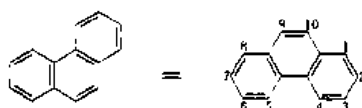
β 蒽醌磺酸

β-蒽醌磺酸也是重要的染料中间体。

蒽容易发生取代反应。但由于取代产物往往都是混合物，故在有机合成上实用意义不大。

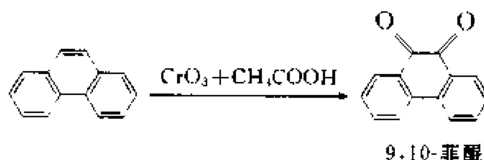
7.2.3 菲

菲也存在于煤焦油的蒽油馏分中，分子式为$C_{14}H_{10}$，是蒽的同分异构体。与蒽相似，它也是由三个苯环稠合而成的，但是菲和蒽不同的地方在于，三个六元环不是联成一条直线，而是形成了一个角度。菲的结构和碳原子的编号如下式所示：



从上式可以看出，在菲分子中有五对相对应的位置，即1、8，2、7，3、6，4、5和9、10。因而菲的一元取代物就有五种。

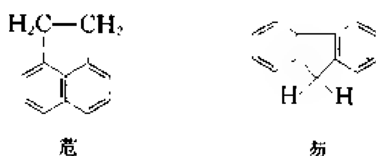
菲是白色片状晶体，熔点100℃，沸点340℃，易溶于苯和乙醚，溶液呈蓝色荧光。菲的共振能为381.6kJ/mol，比蒽大，因此菲比蒽稳定。化学反应易发生在9、10位，例如，将菲氧化可得9,10-菲醌。



菲醌是一种农药，可防止小麦莠病、红薯黑斑病等。

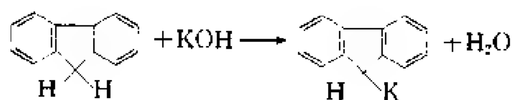
7.2.4 其他稠环芳烃

萘、蒽、菲等均为由苯环稠合的稠环芳烃。此外，也有不完全是由苯环稠合的，例如苊和芴，它们都可以从煤焦油洗油馏分中提取得到。



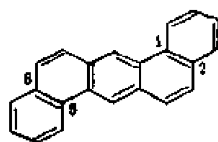
苊是无色针状晶体，熔点95℃，沸点278℃，不溶于水，溶于有机溶剂。它也可以看作是萘的衍生物。

芴是无色片状结晶，有蓝色荧光，熔点114℃，沸点295℃。它的亚甲基上氢原子相当活泼，可被碱金属取代。例如：

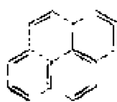


生成的钾盐加水分解则又得到原来的芴。利用这种性质可从煤焦油中分离芴。

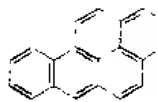
致癌烃的概念：在20世纪初，人们已注意到在长期从事煤焦油作业的人员中有皮肤癌症的病例。后来用动物试验的方法（如在动物体上长期涂抹煤焦油），也证实了煤焦油的某些高沸点馏分能引起癌肿，即具有致癌作用。经过一系列的研究，发现用合成方法制得的1,2,5,6-二苯并蒽有显著的致癌性。煤焦油中存在的微量3,4-苯并芘有着高度的致癌性。



1,2,5,6-二苯并蒽

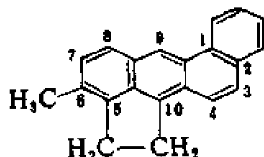


芘

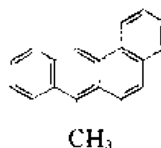


3,4-苯并芘

近年来的研究认为，致癌烃多为蒽和菲的衍生物，当蒽的10位或9位上有烃基时，其致癌性增强，例如下列化合物都有显著致癌作用。

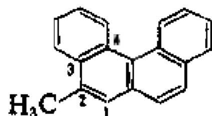


6-甲基-5,10-亚乙基-1,2-苯并蒽

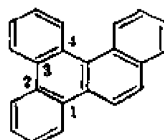


10-甲基-1,2-苯并蒽

活性的致癌烃中也有菲的衍生物。例如：



2-甲基-3,4-苯并菲



1,2,3,4-二苯并菲

多环芳烃的结构和致癌的关系，现在只有一些初步的经验规律。有关致癌机理以及它和致癌物结构的关系都还很不清楚，这方面的工作对于环境保护，对于癌病的治疗和预防都有很重要的意义。

7.3 非苯芳烃

前面讨论的芳烃都含有苯环结构，它们都具有一定的共振能，在化学性质上表现为易起取代反应，不易起加成反应等，即具有不同程度的芳香性。芳香性首先是由于π电子离域而产生的稳定性所致，在基态下，它们的π电子占据并充满了能量低的成键轨道（有些也充满非键轨道）。因此它们的稳定性特别大。

是不是具有芳香性的化合物一定要含有苯环？为了解决这个问题，休克尔（E. Hückel）发现：如果一个单环状化合物只要它具有平面的离域体系，它的π电子数为$4n+2$（$n=0$、1、2、…整数），就具有芳香性。其中n相当于简并成对的成键轨道和非键轨道的对数（或组数）[1]。这就是休克尔规则，也叫做休克尔$4n+2$规则。

这个规则简明扼要地归纳了大量的化学事实，而且具有科学的量子化学基础。凡符合休克尔规则，具有芳香性，但又不含苯环的烃类化合物就叫做非苯芳烃。非苯芳烃包括一些环多烯和芳香离子。

（1）环多烯的分子轨道和休克尔规则　环多烯的通式为C_nH_n。可以认为苯（C_6H_6）就是环

[1] 简并成对（degenerate pair）是指处于同一能量水平且成对出现的成键轨道或非键轨道。

多烯的一种。当一个环多烯分子所有的碳原子（n 个）处在（或接近）一个平面上时，由于每个碳原子都具有一个与平面垂直的 p 原子轨道，它们就可以组成 n 个分子轨道。三到八个碳原子的各环多烯烃的 π 分子轨道能级及基态 π 电子构型，可见图 7-2。

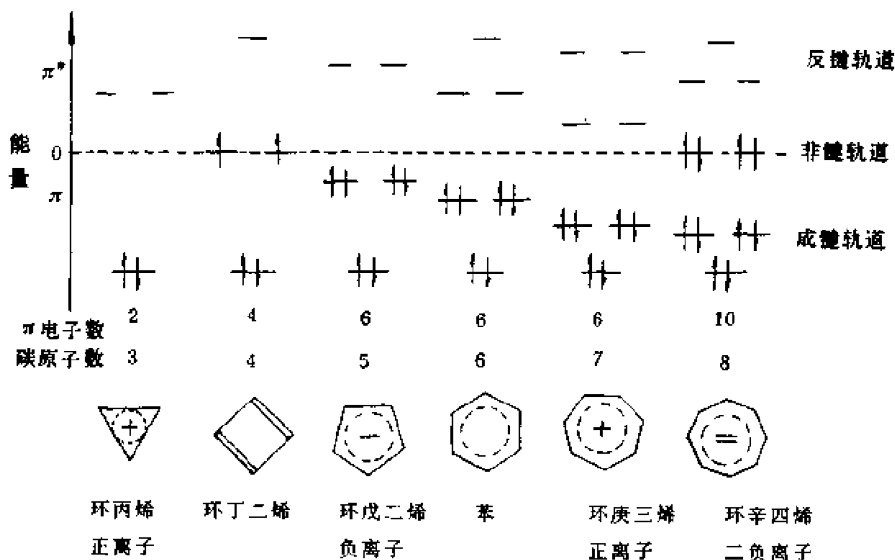


图 7-2　环多烯烃（C_nH_n）的 π 分子轨道能级和基态电子构型

这种能级关系也可简便地用图 7-3 所示顶角朝下的各种正多边形来表示。图 7-3 中正多边形的每一个顶角的位置相当于一个分子轨道的能级，其中处在最下边的一个顶角位置，代表一个能量最低的成键轨道，正多边形中心的位置相当于未成键的原子轨道，即非键轨道的能级，中心水平线下面的顶角位置相当于成键轨道的能级，中心水平线上面的顶角位置相当于反键轨道的能级。

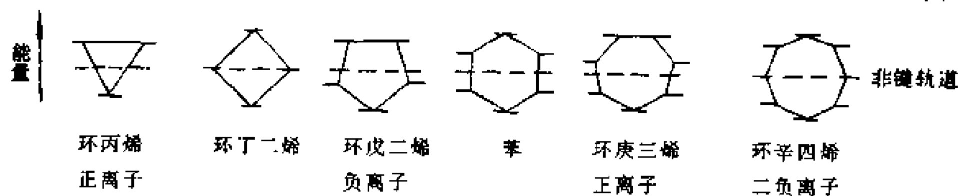


图 7-3　环多烯 π 分子轨道能级图

例如，π 电子数为 6 时，正六边形的三个顶角在中心水平线以下，这相当于三个成键轨道；另外三个顶角则在中心水平线以上，这相当于三个反键轨道。

从这两幅图中可以看出，当环上的 π 电子数为 2、6、10、…（即 $4n+2$）时，π 电子正好填满成键轨道（有些也填满非键轨道），即都具有闭壳层的电子构型。例如，苯含有六个 π 电子，基态下四个 π 电子占据了一组简并的成键轨道，另二个 π 电子占据能量最低的成键轨道。又如环辛四烯二负离子，它含有十个 π 电子，其中有一组简并的成键轨道和一组简并的非键轨道（$n=2$），这四个轨道上填满了八个 π 电子，另二个 π 电子则占据最低的成键轨道。因而它们都具有稳定的闭壳层电子构型，所以这些环多烯或环多烯离子的能量都比相应的直链多烯烃低，它们都是相当稳定的。

充满简并的成键轨道和非键轨道的电子数正好为 4 的倍数，而充满能量最低的成键轨道需要两个电子，这就是 $4n+2$ 数目的合理性所在。

根据休克尔规则，环丁二烯应没有芳香性。环丁二烯有四个 π 电子（见图 7-2），不符合 $4n+2$ 的要求。它有一组简并的非键轨道（$n=1$）和一个成键轨道，基态下其中两个 π 电子占据能量最低的成键轨道，但两个简并的非键轨道中只有两个 π 电子，就是说它是半充满的。按照洪特规则，它的两个 π 电子分别各占据一个非键轨道，这是个极不稳定的双基自由基。实验证实，环丁二烯只能在极低温度下才能存在。

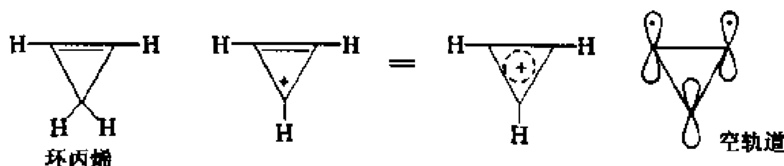
环丁二烯的 π 电子数和休克尔规则要求的 $4n+2$ 的电子数相差两个电子，即为 $4n$。凡电子数符合 $4n$ 的离域的平面环状体系，基态下它们的 N 组简并轨道都如环丁二烯那样缺少两个电子，也就是说，都含有半充满的电子构型，这类化合物不但没有芳香性，而且它们的能量都比相应的直链多烯烃要高得多，即它们的稳定性很差，通常将它们叫做反芳香性化合物。

环辛四烯分子有八个 π 电子。它具有一组简并的成键轨道和一组简并的非键轨道（$n=2$），属 $4n$ 体系。因而环辛四烯应和环丁二烯一样是个极不稳定的反芳香性化合物。但环辛四烯却是一个稳定的环多烯化合物。它的沸点为152℃。环辛四烯也不显示一般反芳香性化合物（如环丁二烯）那样异常高的反应活性，却能发生一般的单烯烃所具有的典型反应。也就是说，环辛四烯既不是反芳香性化合物，也不是芳香性化合物。这是因为环辛四烯是个非平面的分子，因而 $4n$ 规则不适用于环辛四烯分子。经测定，环辛四烯的八个碳原子不在同一个平面上，其中碳碳双键和碳碳单键的长度分别为0.134nm 和0.148nm。因此它具有烯烃的性质，是个非芳香性的化合物。



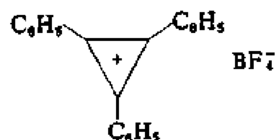
环辛四烯

(2) 环丙烯正离子　环丙烯失去一个氢原子和一个电子后，就得到只有两个 π 电子的环丙烯正离子。它的 π 电子数符合休克尔规则（$n=0$，$4n+2=2$）。



经测定，环丙烯正离子的三元环中，碳碳键的长度都是 0.140nm，和苯环中碳碳键的键长（0.139nm）很接近。这说明环丙烯正离子的两个 π 电子是完全离域而分布在三个碳原子上的。从图 7-2 可以看出，它有三个分子轨道，其中一个是成键轨道，两个是反键轨道。基态下两个 π 电子正好填满一个成键轨道。

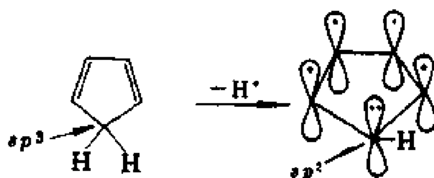
已经合成出一些稳定的含有取代环丙烯正离子的盐。例如：



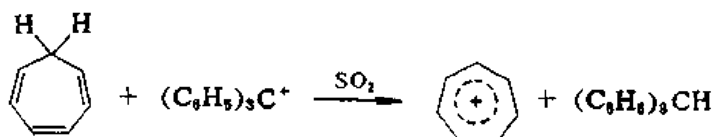
(3) 环戊二烯负离子　环戊二烯无芳香性。但当用强碱，如叔丁醇钾和它作用，亚甲基上的一个氢原子就被取代，成为下式所示的钾盐，原来的环戊二烯转变为环戊二烯负离子。



环戊二烯负离子具有六个 π 电子，它们离域分布在五个碳原子上。基态下三个成键轨道正好被六个电子填满（见图 7-2）。所以环戊二烯负离子虽然不含苯环，但它具有六个 π 电子，符合休克尔 $4n+2$ 规则，因此它具有芳香性。和苯相似，它也可以发生亲电取代反应。



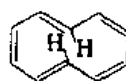
(4) 环庚三烯正离子　环庚三烯正离子又称䓬正离子，可由环庚三烯和三苯甲基正离子在 SO_2 溶液中作用，三苯甲基正离子取得了环庚三烯的一个氢负离子而成。



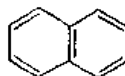
环庚三烯正离子也有六个 π 电子，它们离域分布在七个碳原子上。与环戊二烯负离子一样，它也符合休克尔 $4n+2$ 规则，因此具有芳香性。

(5) 轮烯　通常将 $n\geqslant10$ 的环多烯烃 C_nH_n 叫做轮烯。

[10] 轮烯（又叫环癸五烯）有十个 π 电子，按休克尔规则它应该有芳香性（$n=2$，$4n+2=10$），但是它并不稳定，因为它中间两个环内氢彼此干扰，使环离开平面，破坏了共轭，因此失去芳香性。

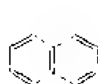


[10] 轮烯
非芳香性

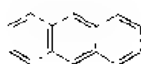


萘
芳香性

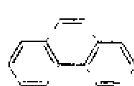
若将这两个反式的环内氢除去，则就成为共轭的平面分子，该化合物就是萘，它具有芳香性。如果把休克尔规则用于稠环化合物上，则是计算成环原子外围（即周边）的 π 电子数。萘、蒽、菲都是平面形分子，它们的外围 π 电子数分别是 10、14 和 14，所以它们都有芳香性。在芘这个平面形分子中，虽然有 16 个 π 电子，但它的外围只有 14 个 π 电子，因而芘也有芳香性。



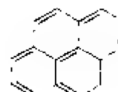
萘



蒽

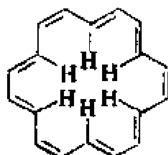


菲



芘

[18]轮烯（又叫环十八碳九烯，$C_{18}H_{18}$）是个平面形分子，它的 π 电子数符合 $4n+2$ （$n=4$，$4n+2=18$），具有芳香性。



[18] 轮烯

和环辛四烯相类似，一些大的轮烯如[16]及[20]轮烯，虽然它们的 π 电子数符合 $4n$，但因它们都是柔顺的非平面形分子，因而都是非芳香性化合物。

从上述讨论可知：凡平面的单环分子，其 π 电子数符合休克尔 $4n+2$ 的就具有芳香性；符合 $4n$ 的为反芳香性化合物。而非平面的环多烯分子则为非芳香性化合物。随着结构理论的发展，芳香性概念还在不断深化发展。

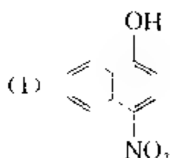
习　　题

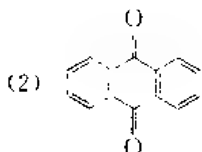
1. 写出下列化合物的构造式：

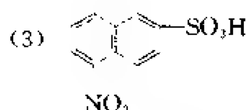
（1）α-萘磺酸　　（2）β-萘胺　　（3）β-蒽醌磺酸

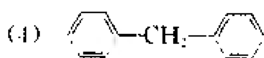
（4）9-溴菲　　（5）三苯甲烷　　（6）联苯胺

2. 命名下列化合物：

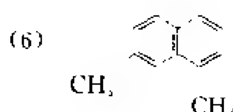
（1）

（2）

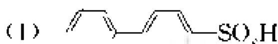
（3）

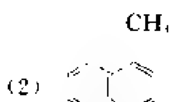
（4）

（5）

（6）

3. 指出下列各化合物发生一元硝化的主要产物：

（1）

（2）

（3）

（4）

4. 回答下列问题：

（1）环丁二烯只在较低温度下才能存在，高于35K即（如分子间发生双烯合成）转变为二聚体（ ）。已知它的衍生物二苯基环丁二烯有三种异构体。上述现象说明什么？写出二苯基环丁二烯三种异构体的构造式。

（2）1,3,5,7-环辛四烯能使冷的高锰酸钾水溶液迅速褪色，和溴的四氯化碳溶液作用得到 $C_8H_8Br_8$。

（a）它应具有什么样的结构？

（b）它是否可用 ⟷ 这两个共振结构式表示？

(c) 用金属钾和环辛四烯作用即得到一个稳定的化合物 $2K^+C_8H_8^{2-}$（环辛四烯二负离子）。这种盐的形成说明了什么？预期环辛四烯二负离子将有怎样的结构？

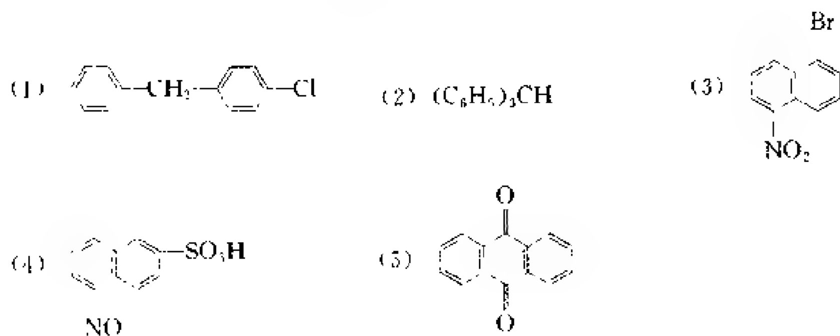
5. 写出萘与下列化合物反应所得的主要产物的构造式和名称。

(1) CrO_3，CH_3COOH (2) O_2，V_2O_5 (3) Na，C_2H_5OH，△

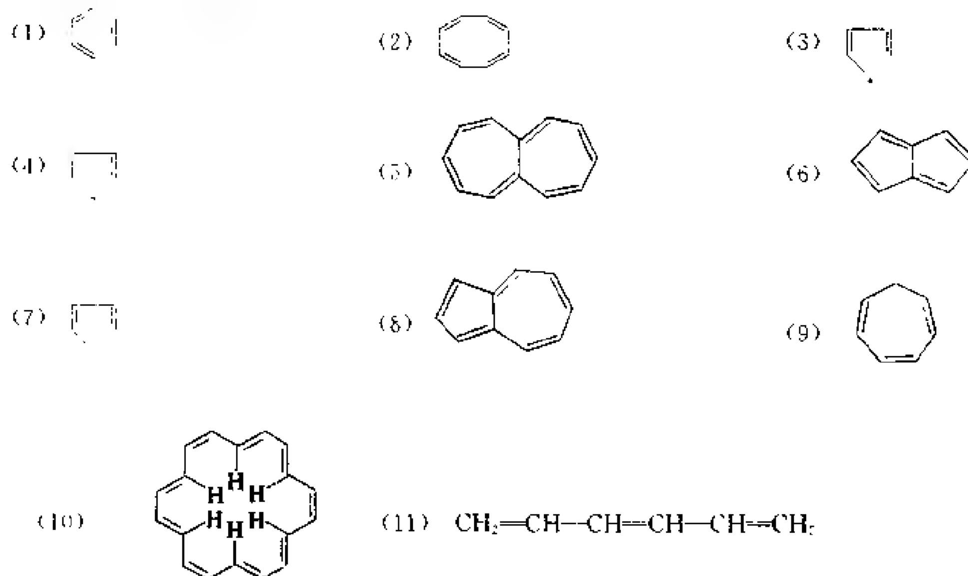
(4) H_2，Pd-C，加热，加压 (5) HNO_3，H_2SO_4 (6) Br_2

(7) 浓 H_2SO_4，80℃ (8) 浓 H_2SO_4，165℃

6. 用苯、甲苯、萘以及其他必要试剂合成下列化合物：



7. 指出下列化合物中哪些具有芳香性？



第八章　立 体 化 学

立体化学是有机化学的一个重要组成部分。它的内容主要是研究有机化合物分子的三度空间结构（立体结构），及其对化合物的物理性质和化学反应的影响。

分子的构造（即分子中原子相互联结的方式和次序）相同，只是立体结构（即分子中原子在空间的排列方式）不同的化合物是立体异构体。前面讨论过的顺反异构、构象异构等都是立体异构。本章主要讨论立体化学中的对映异构。至于化学反应中的立体化学，将在以后讨论有关的反应历程时（如亲核取代反应、消除反应等）再做适当介绍。

8.1　手性和对映体

饱和碳原子具有四面体结构。用模型可以清楚地把饱和碳原子的立体结构表示出来。例如乳酸（2-羟基丙酸）的立体结构可用下面的模型来表示：

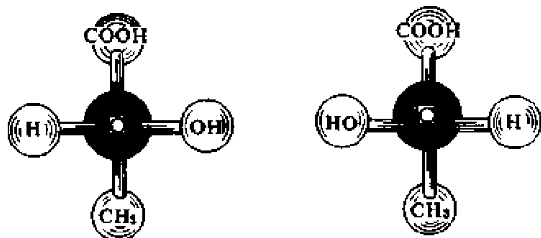


图 8-1　乳酸的分子模型图

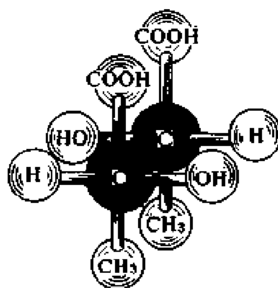


图 8-2　两个乳酸模型不能叠合

这两个模型都是四面体中心的碳原子连着 H、CH_3、OH 和 COOH。它们都代表 CH_3—CHOH—COOH，那么它们代表的是否是同一化合物呢？初看时，它们像是同样的。但是把这两个模型叠在一起仔细观察，就会发现，无论把它们怎样放置，都不能使它们完全叠合（见图 8-2）。因此它们并不是相同的。这两个模型的关系正像左手和右手的关系一样：它们不能相互叠合（见图 8-3），但却互为镜象（见图 8-4）。

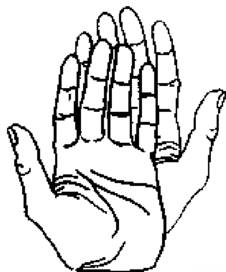


图 8-3　左手和右手不能叠合

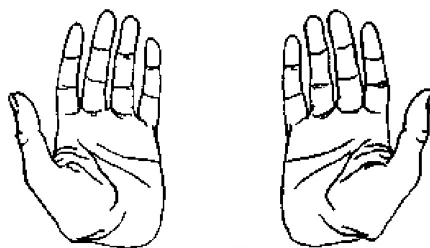


图 8-4　左右手互为镜象

手是不能与自身镜象相叠合的。因此一个物体若与自身镜象不能叠合，就叫做具有手性。上述两个互相不能叠合的分子模型正是互为镜象的，所以它们都具有手性，它们代表着两种立体结构不同的乳酸分子。在立体化学中，不能与镜象叠合的分子叫做手性分子，而能叠合的叫做非手性分子。乳酸分子就是手性分子。

不能与镜象叠合是手性分子的特征。但是要判断一个化合物是否具有手性，并非一定要用模型来考察它与镜象能否叠合得起来。一个分子是否能与其镜象叠合，与分子的对称性有关。只要考察分子的对称性就能判断它是否具有手性。考察分子的对称性，需要考虑的对称因素主要有下列四种。

(1) 对称轴（旋转轴）设想分子中有一条直线，当分子以此直线为轴旋转 360°/n 后（n=正整数），得到的分子与原来的相同，这条直线就是 n 重对称轴。例如：

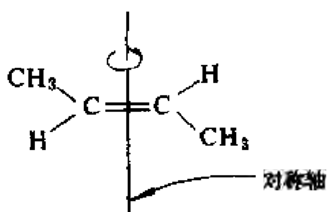


图 8-5　有 2 重对称轴的分子

(2) 对称面（镜面）设想分子中有一平面，它可以把分子分成互为镜象的两半，这个平面就是对称面。例如：

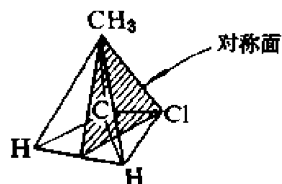


图 8-6　有对称面的分子

(3) 对称中心　设想分子中有一个点，从分子中任何一个原子出发，向这个点作一直线，再从这个点将直线延长出去，则在与该点前一线段等距离处，可以遇到一个同样的原子，这个点就是对称中心。例如：

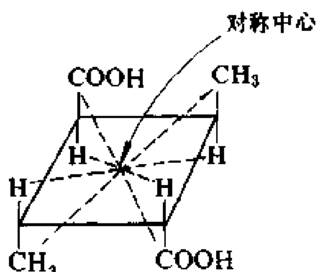
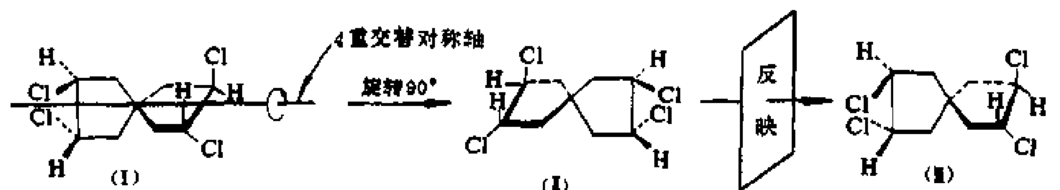


图 8-7　有对称中心的分子

(4) 交替对称轴（旋转反映轴）设想分子中有一条直线，当分子以此直线为轴旋转 360°/n 后，再用一个与此直线垂直的平面进行反映（即以此平面为镜面，作出镜象），如果得到的镜象与原来的分子完全相同，这条直线就是交替对称轴。例如：



（Ⅰ）旋转 90°后得（Ⅱ），（Ⅱ）以垂直于旋转轴的平面反映后得（Ⅲ），（Ⅲ）≡（Ⅰ）

图 8-8 有 4 重交替对称轴的分子

凡具有对称面、对称中心或交替对称轴的分子，都能与其镜象叠合，都是非手性分子。而既没有对称面，又没有对称中心，也没有 4 重交替对称轴的分子，都不能与其镜象叠合，都是手性分子。对称轴的有无对分子是否具有手性没有决定作用。

在有机化合物中，绝大多数非手性分子都具有对称面或对称中心，或者同时还具有 4 重对称轴。没有对称面或对称中心，只有 4 重交替对称轴的非手性分子是很个别的。因此，只要一个分子既没有对称面，又没有对称中心，一般就可以初步断定它是个手性分子。

分子中原子的连接次序和连接方式是分子的构造。而原子的空间排列方式是分子的构型。构造一定的分子，可能有不止一种构型。例如烯烃章所讨论的顺反异构体，即是构造相同而构型不同的化合物。凡是手性分子，必有互为镜象的构型。互为镜象的两种构型的异构体叫做对映体。分子的手性是存在对映体的必要的和充分的条件。

乳酸是手性分子，故有对映体存在。乳酸的一对对映体可用两个互为镜象的模型代表：

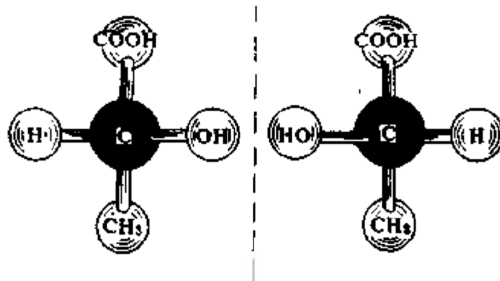


图 8-9 乳酸对映体

一对对映体的构造相同，只是立体结构不同，因此它们是立体异构体。这种立体异构就叫做对映异构。对映异构和顺反异构一样，都是构型异构。要把一种异构体变成它的构型异构体，必须断裂分子中的两个键，然后对换两个基团的空间位置。而构象异构则不同，只要通过键的扭转，一种构象异构体就可以转变成另一种构象异构体。

8.2 旋光性和比旋光度

8.2.1 旋光性

对映体是互为镜象的立体异构体。它们的熔点、沸点、相对密度、折光率、在一般溶剂中的溶

解度，以及光谱图等物理性质都相同。并且，在与非手性试剂作用时，它们的化学性质也一样。但是分子结构上的差异，在性质上必然会有所反映。对映体在物理性质上的不同，只表现在对偏振光的作用不同。

光是一种电磁波。光波振动的方向是与光的前进方向垂直的。普通光的光波在各个不同的方向上振动。但如果让它通过一个尼科尔（Nicol）棱镜（用冰洲石制成的棱镜），则透过棱镜的光就只在一个方向上振动。这种光就叫做偏振光。



双箭头表示光的振动方向

图 8-10 偏振光的形成

当偏振光通过某种介质时，有的介质对偏振光没有作用，即透过介质的偏振光仍在原方向上振动。而有的介质却能使偏振光的振动方向发生旋转（见图 8-11）。这种能旋转偏振光的振动方向的性质叫做旋光性。具有旋光性的物质叫做旋光性物质或光活性物质。

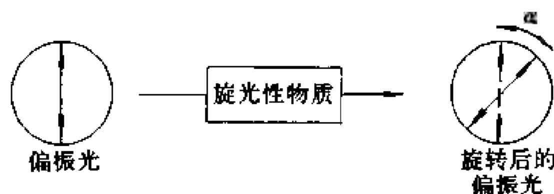


图 8-11 偏振光的旋转

能使偏振光的振动方向向右旋的物质，叫做右旋物质；反之，叫做左旋物质。通常用“*d*”（拉丁文 dextro 的缩写，“右”的意思）或“＋”表示右旋；用“*l*”（拉丁文 laevo 的缩写，“左”的意思）或“－”表示左旋。偏振光振动方向的旋转角度，叫做旋光度，用“α”表示。

在有机化学中，凡是手性分子，都具有旋光性（虽然有些手性分子因旋光度极小，其旋光性用现有仪器还不能检测出来），而非手性分子则都没有旋光性。

对映体是一对互相对映的手性分子，它们都有旋光性。前面讲到，对映体的一般物理性质都相同，只是对偏振光的作用不同。这作用的不同就表现在两者的旋光方向相反，即一个对映体是右旋的，另一个是左旋的。但是它们的旋光能力是相等的。就是说，如果其中之一在一定条件下右旋多少度，则另一个在相同的条件下左旋同样的度数。

8.2.2 比旋光度

旋光性物质的旋光度和旋光方向可用旋光仪进行测定。

旋光仪主要由一个光源、两个尼科尔棱镜和一个盛测试样品的盛液管组成。普通光经第一个棱镜（起偏镜）变成偏振光，然后通过盛液管，再由第二个棱镜（检偏镜）检验偏振光的振动方向是否发生了旋转，以及旋转的方向和旋转的角度（见图 8-12）。

由旋光仪测得的旋光度，甚至旋光方向，不仅与物质的结构有关，而且与测定的条件有关。因为旋光现象是偏振光透过旋光性物质的分子时所造成的。透过的分子愈多，偏振光旋转的角

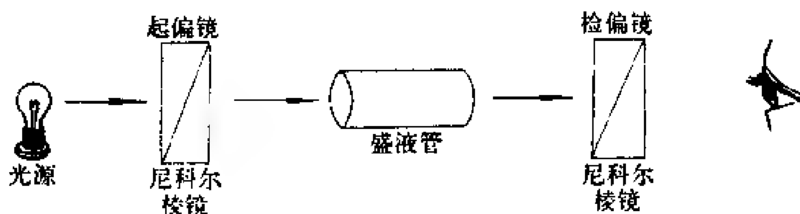


图 8-12 旋光仪示意图

度愈大。因此，由旋光仪测得的旋光度与被测样品的浓度（如果是溶液），以及盛放样品的管子的长度，都密切相关。为了比较不同物质的旋光性，必须规定溶液的浓度和盛液管的长度。通常把溶液的浓度规定为 1 g/mL，盛液管的长度规定为 1 dm，并把在这种条件下测得的旋光度叫做比旋光度，一般用 [α] 表示。比旋光度只决定于物质的结构。因此，各种化合物的比旋光度是它们各自特有的物理常数。

比旋光度按规定是指在上述特定条件下所测得的旋光度。但实际上，测定比旋光度时，并不是一定要在上述条件下进行。一般可以用任一浓度的溶液，在任一长度的盛液管中进行测定然后将实际测得的旋光度 α，按下式换算成比旋光度 [α]。

$$[\alpha]=\frac{\alpha}{l\cdot C}$$

式中：C —— 溶液的浓度（g/mL）；l —— 管长（dm）。

若被测物质是纯液体，则按下式换算。

$$[\alpha]=\frac{\alpha}{l\cdot\rho}$$

式中：ρ —— 液体的密度（g/cm^3）。

因偏振光的波长和测定时的温度对比旋光度也有影响，故表示比旋光度时，通常还把温度和光源的波长标出来：将温度写在 [α] 的右上角，波长写在右下角，即 $[\alpha]_\lambda^t$。溶剂对比旋光度也有影响，所以也要注明所用溶剂。例如在 20℃时，以钠光灯为光源测得葡萄糖水溶液的比旋光度是右旋 52.5°，记为：

$$[\alpha]_D^{20}=+52.5°(水)$$

“D” 代表钠光波长。因钠光波长 589 nm 相当于太阳光谱中的 D 线。

8.3 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

有机化合物分子是否具有手性决定于其化学结构。在有机化合物中，手性分子大都含有与四个互不相同的基团相连的碳原子。这种碳原子没有任何对称因素，故叫做不对称碳原子，或手性碳原子。乳酸 $CH_3\overset{*}{C}HOHCOOH$ 的第二个碳就是这样的一个碳原子。在结构式中通常用 * 标出手性碳原子。

含有一个手性碳原子的分子一定是个手性分子。一个手性碳原子可以有两种构型，所以含

有一个手性碳原子的化合物有构型不同的两种分子。例如，含有一个手性碳原子的乳酸就有两种。它们都有旋光性（一个右旋，一个左旋），是互为对映体的立体异构体。

右旋乳酸$[\alpha]_D^{15}=+2.6°$，熔点＝53℃。左旋乳酸$[\alpha]_D^{15}=-2.6°$，熔点＝53℃。它们可以分别由葡萄糖在不同的菌种作用下经发酵制得。用化学合成的方法也能制得乳酸，但合成得到的乳酸和用发酵法得到的乳酸，性质上有差异。前者没有旋光性，熔点只有18℃。这是因为由合成得到的乳酸不是单纯的化合物，而是等量的右旋乳酸和左旋乳酸的混合物。右旋乳酸和左旋乳酸旋光方向相反，但旋光能力相等，所以等量混合时，旋光性就消失了。这种由等量的对映体相混合而形成的混合物叫做外消旋体。外消旋体不仅没有旋光性，并且其他物理性质也往往与单纯的旋光体不同。例如，外消旋乳酸的熔点(18℃)就比右旋或左旋乳酸的熔点(53℃)低。

外消旋体是两种分子的混合物。但这两种分子是对映体，而对映体除旋光方向相反外，各种物理性质都相同。所以，用一般的物理方法，例如分馏、重结晶等方法，不能把它们分开。要达到拆开分离的目的，必须采用其他特殊的方法（见8.6）。

8.4 构型的表示法、构型的确定和构型的标记

8.4.1 构型的表示法

用分子模型的图形可以清楚地表示出手性碳原子的构型。现在广为使用的是菲舍尔投影式。例如，两种乳酸模型的图形和它们的菲舍尔投影式如下：

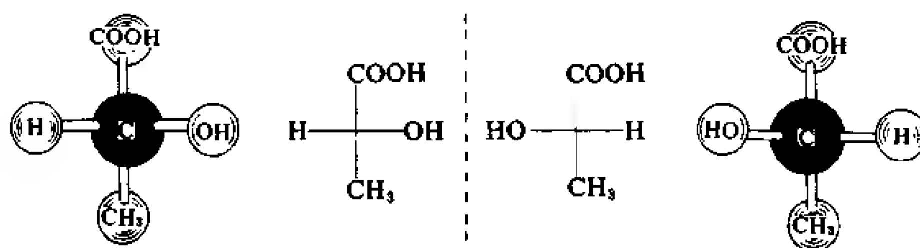
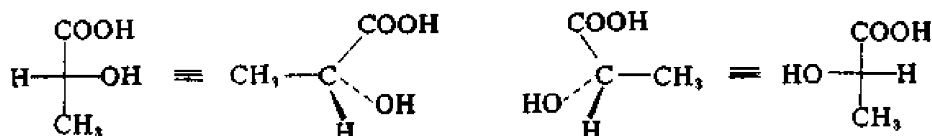


图8-13 乳酸的分子模型图和投影式

在菲舍尔投影式中，两个竖立的键代表模型中向纸面背后伸去的键，两个横在两边的键则表示模型中向纸面前方伸出的键，而模型中的手性碳原子正好在纸面上。在书写菲舍尔投影式时，必须将模型按这样的规定方式投影。同样，在使用菲舍尔投影式时，也必须记住这种按规定方式表示分子构型的立体概念。应该注意，对于菲舍尔投影式，可以把它在纸面上旋转180°，但决不能旋转90°或270°，也不能把它脱离纸面翻一个身。因为旋转180°后的投影式仍旧代表原来的构型；而旋转90°或270°后，原来的竖键变成了横键，原来的横键变成了竖键。按规定，投影式中的竖键应代表模型中向后伸去的键，横键应代表模型中向前伸出的键，所以旋转90°或270°后的投影式把原来向后伸去的键变成了向前伸出，而把原来向前伸出的键变成了向后伸去，这样这个投影式就不再代表原来的构型，而是代表原构型的镜象了。如果把投影式翻个身，则翻身前后所有键的伸出方向都正好相反，因此翻身前后的两个投影式并不代表同一个构型。

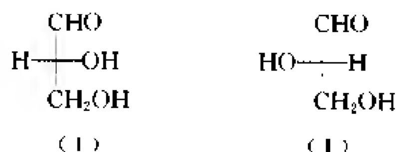
以菲舍尔投影式表示构型，应用相当普遍。但有时为了更直观些，也常采用另一种表示法，即将手性碳原子表示在纸面上，用实线表示在纸面上的键，用虚线表示伸向纸后方的键，用楔形实线表示伸向纸前方的键。例如用这种方法所表示的两种乳酸构型及其相应的菲舍尔投影式如下：



这种表示方法虽然比较直观，但不适宜于表示含有多个手性碳原子化合物的构型。

8.4.2 构型的确定

对映体是具有互为镜象的两种构型的异构体。它们可以用两个菲舍尔投影式来表示，其中一个投影式代表右旋体，另一个代表左旋体。但是哪一个代表右旋体，哪一个代表左旋体，从模型或投影式中都看不出来。通过旋光仪可以测定出对映体中哪一个是右旋的，哪一个是左旋的，但是根据旋光方向不能判断构型。因此，对于对映体的构型，在还没有直接测定的方法之前，只能是任意指定的。即如果指定右旋体构型是两种构型中的某一种，那么左旋体就是另一种。因而这种构型只具有相对的意义。同时对各种化合物的构型如果都这样任意地指定，必然会造成混乱。为此，有必要选定一种化合物的构型作为确定其他化合物构型的标准。甘油醛（2,3-二羟基丙醛 $CH_2OH-\overset{*}{C}HOH-CHO$）就是一个被选定的作为构型标准的化合物，它含有一个手性碳原子，故有两种构型。它们的投影式如下：



现指定(Ⅰ)代表右旋甘油醛的构型，那么(Ⅱ)就是左旋甘油醛的构型。在甘油醛的投影式中，总是把碳链竖立起来，醛基(第一个碳原子)在上面，而羟甲基(第三个碳原子)在下面，第二个碳原子(即手性碳原子)的羟基和氢原子在碳链的左右两边。右旋甘油醛的羟基在右边，氢在左边。而左旋甘油醛则反之。以甘油醛这种人为指定的构型为标准，再确定其他化合物的相对构型。一般是用通过化学反应把其他化合物与甘油醛相关联或相对照的方法来确定的。即将未知构型的化合物，经过某些化学反应转化成甘油醛。或者由甘油醛转化成未知构型的化合物。在这些化学转化中，一般是利用反应过程中与手性碳原子直接相连的键不发生断裂的反应，以保证手性碳原子在构型不发生变化。例如，图 8-14 所列出的各反应都不涉及手性碳原子上的键，通过这些转化，可以确定左旋乳酸具有与右旋甘油醛相同的构型。即在左旋乳酸的投影式中也是羟基在手性碳原子的右边，氢原子在左边。通过这样的化学方法确定的各种旋光化合物的构型，是以甘油醛人为指定的构型为标准的，因此都是相对构型。那么两种甘油醛的真正的构型，即绝对构型是否正

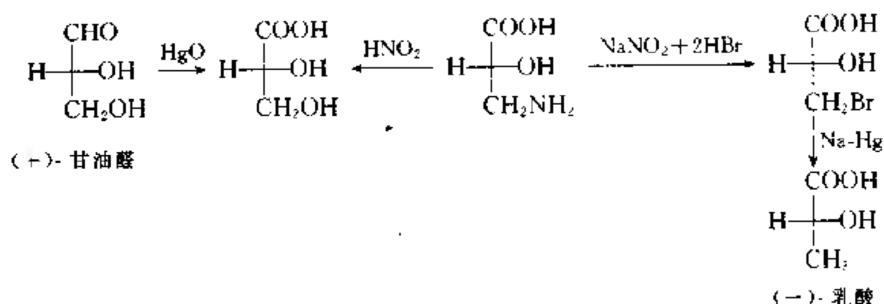


图 8-14 左旋乳酸构型的确定

如所指定的，还是正好相反，这个问题直到直接测定了右旋酒石酸铷钠的绝对构型之后，才得到了解答。1951 年人们通过 X 光衍射法直接确定了右旋酒石酸铷钠的绝对构型，证实了它的由化学关联比较法所确定的相对构型与其绝对构型正巧是一致的。从而也证明了过去人为任意指定的甘油醛的构型也正是其绝对构型。因此，以甘油醛为标准所确定的各种旋光化合物的相对构型，就是它们的绝对构型。虽然用 X 光衍射法可以直接确定一些化合物的构型，但这个方法并不方便。故化合物的构型一般仍常用上述间接方法来确定。

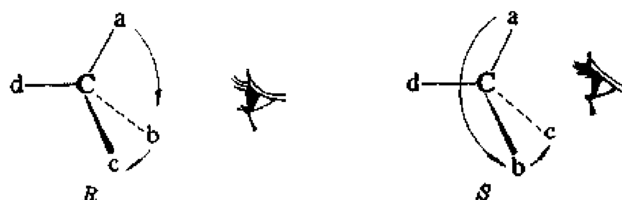
8.4.3 构型的标记

构造相同，构型不同的异构体在命名时，有必要对它们的构型分别给以一定的标记。例如，构造为 $CH_3CHOHCOOH$ 的化合物有两种构型，它们的俗名都是乳酸。对于它们的构型上的不同，通常是在“乳酸”这一名称之前，再加上一定的标记以示区别。构型的标记法有多种，过去常用的是 D-L 标记法，现在广为采用的是 *R-S* 标记法。

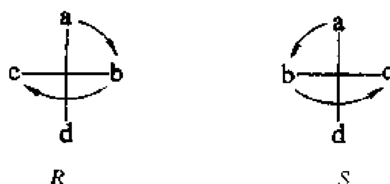
D-L 标记法是以甘油醛的构型为对照标准来进行标记的。右旋甘油醛的构型被定为 D 型，左旋甘油醛的构型被定为 L 型。凡通过实验证明其构型与 D-甘油醛相同的化合物，都叫做 D 型的，命名时标以“D”；而构型与 L-甘油醛相同的，都叫做 L 型的，命名时标以“L”。“D”和“L”只表示构型，不表示旋光方向。命名时，若既要表示构型又要表示旋光方向，则旋光方向用“(+)”或“(−)”表示，而不用“*d*”或“*l*”。例如，前已证明左旋乳酸的构型与右旋甘油醛(即 D-甘油醛)相同，所以左旋乳酸的名称为 D-(−)-乳酸。相应的，右旋乳酸就是 L-(+) 乳酸。

D-L 标记法应用已久，也较为方便。但是这种标记只表示出分子中一个手性碳原子的构型。对于含有多个手性碳原子的化合物，用这种标记法并不合适，有时甚至会产生名称上的混乱。

R-S 标记法是根据手性碳原子所连四个基团在空间的排列来标记的。其方法是，先把手性碳原子所连的四个基团设为 a、b、c、d，将它们按次序规则排队(见 3.3 节)。若 a、b、c、d 四个基团的顺序是 a 最先，b 其次，c 再次，d 最后。将该手性碳原子在空间作如下安排：把排在最后的基团 d 置于离观察者最远的位置，然后按先后次序观察其他三个基团。即从排在最先的 a 开始，经过 b、再到 c 轮转着看。如果轮转的方向是顺时针的，则将该手性碳原子的构型标记为“*R*”(拉丁文 Rectus 的缩写，“右”的意思)；如果是反时针的，则标记为“*S*”(拉丁文 Sinister 的缩写，“左”的意思)。

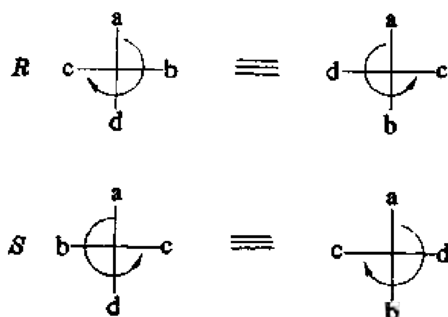


R-S 标记法也可直接应用于菲舍尔投影式。先将次序排在最后的基团d放在一个竖立的(即指向后方的)键上，然后依次轮看a、b、c。如果是顺时针方向轮转的，该投影式所代表的构型即为 *R* 型，如果是反时针方向轮转的，即为 *S* 型。



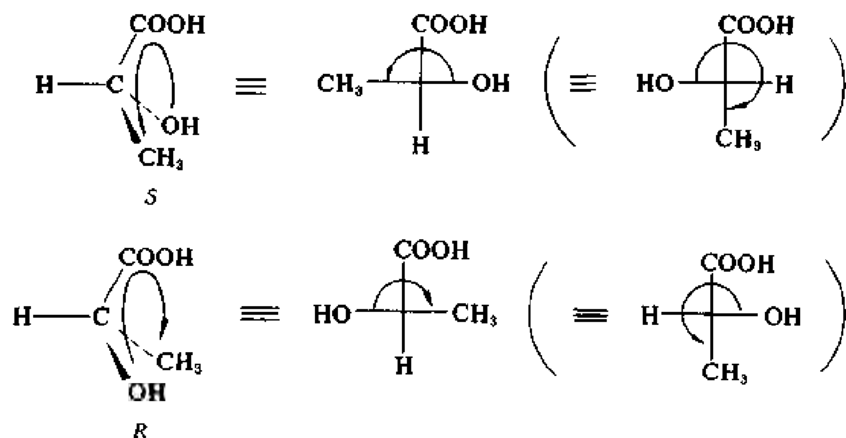
基团次序为：a>b>c>d

如果在待标记分子的菲舍尔投影式中d是在横着的键上，则因这个键是伸出于前方的(即不在远离观察者的位置上)，因此依次轮看a、b、c时，如果是顺时针方向轮转的，所代表的构型是 *S* 型，反时针方向轮转的是 *R* 型。这与d在竖立键上时的结论正好相反。



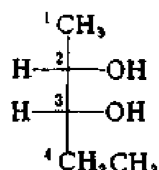
基团次序为：a>b>c>d

以乳酸为例，先将手性碳原子的四个基团进行排队，它们的先后次序是：OH>COOH>CH_3>H。因此乳酸的两种构型可分别如下识别和标记：



右旋乳酸是 *S* 型，左旋乳酸是 *R* 型。所以这两种乳酸的名称分别是(*S*)-(＋)-乳酸和(*R*)-(－)-乳酸。

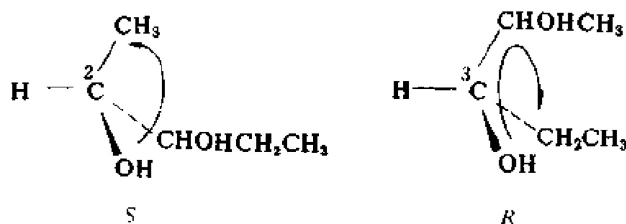
分子中含有多个手性碳原子的化合物，命名时可用 *R*-*S* 标记法将每个手性碳原子的构型一一标出。例如：



C-2 所连四个基团的次序是　　$OH > CHOHCH_2CH_3 > CH_3 > H$

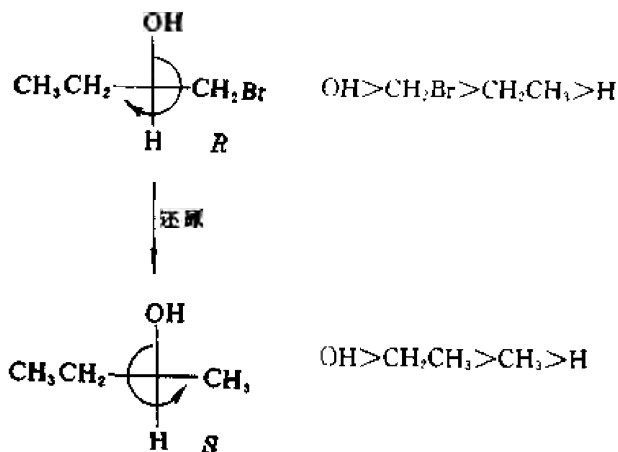
C-3 所连四个基团的次序是　　$OH > CHOHCH_3 > CH_2CH_3 > H$

所以 C-2 和 C-3 的构型分别为 *S* 和 *R*：



命名时，将手性碳原子的位次连同其构型写在括号里。因此，这个化合物的名称是(2*S*,3*R*)-2,3-戊二醇。

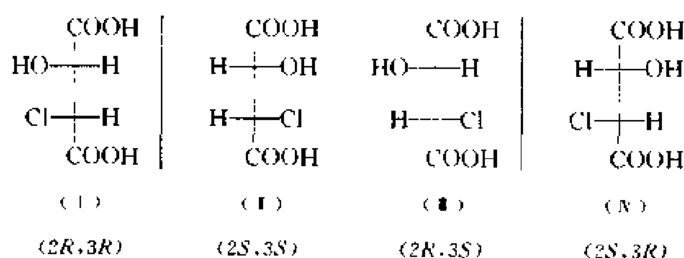
R 和 *S* 是手性碳原子的构型根据其所连基团的排列顺序所作的标记。在一个化学反应中，如果手性碳原子构型保持不变，产物的构型与反应物的相同，但它的 *R* 或 *S* 标记却不一定与反应物的相同。反之，如果反应后手性碳原子的构型转化了，产物构型的 *R* 或 *S* 标记也不一定与反应物的不同。因为经过化学反应，产物的手性碳上所连基团与反应物的不一样了，产物和反应物的相应基团的排列顺序却可能相同也可能不同。产物构型的 *R* 或 *S* 标记，决定于它本身四个基团的排列顺序，与反应时构型是否保持不变无关。例如：



在还原时，手性碳原子的键未发生断裂，故反应后构型保持不变，但是还原后 CH_2Br 变成了 CH_3。在反应物分子中，CH_2Br 排在 CH_2CH_3 之前；而在产物分子中，与 CH_2Br 相应的 CH_3 却排在 CH_2CH_3 之后。所以反应物构型的标记是 R，产物构型的标记却是 S。

8.5 含有多个手性碳原子化合物的立体异构

含有一个手性碳原子的化合物有一对对映体。分子中如果含有多个手性碳原子，立体异构体的数目就要多些。因为，每个手性碳原子可以有两种构型，所以，含有两个手性碳原子的化合物就有四种构型。例如 2-羟基-3-氯丁二酸  有下列四种立体异构体：



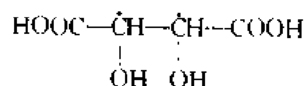
这四种异构体中，(Ⅰ)与(Ⅱ)是对映体，(Ⅲ)与(Ⅳ)是对映体，(Ⅰ)和(Ⅱ)的等量混合物是外消旋体，(Ⅲ)和(Ⅳ)的等量混合物也是外消旋体。即两对对映体可以组成两种外消旋体。

(Ⅰ)与(Ⅲ)或(Ⅳ)，以及(Ⅱ)与(Ⅲ)或(Ⅳ)也是立体异构体。但它们不是互为镜象，不是对映体。这种不对映的立体异构体叫做非对映体。对映体除旋光方向相反外，其他物理性质都相同。非对映体旋光度不相同，而旋光方向则可能相同，也可能不同，其他物理性质都不相同（见表 8-1）。因此非对映体混合在一起，可以用一般的物理方法将它们分离开来。

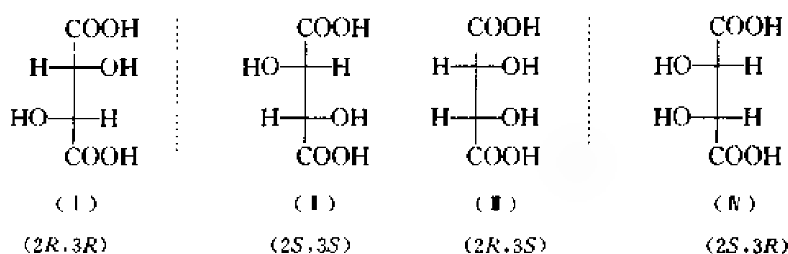
表 8-1 2-羟基-3-氯丁二酸的物理性质

构　型	熔点 ℃	[α]
(Ⅰ)(2*R*,3*R*)-(－)	173 } 外消旋体 146	－31.3°(乙酸乙酯)
(Ⅱ)(2*S*,3*S*)-(＋)	173	＋31.3°(乙酸乙酯)
(Ⅲ)(2*R*,3*S*)-(－)	167 } 外消旋体 153	－9.4°(水)
(Ⅳ)(2*S*,3*R*)-(＋)	167	＋9.4°(水)

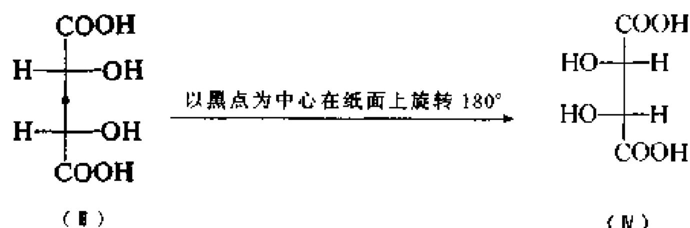
分子中含有的手性碳原子愈多，异构体的数目愈多。含有两个手性碳原子的，有四种异构体，含有三个手性碳原子的，就有八种异构体。一般，含有 n 个手性碳原子的化合物，最多可以有 2^n 种立体异构体。但有些分子异构体的数目小于这个最大可能数。例如，酒石酸含有两个手性碳原子，



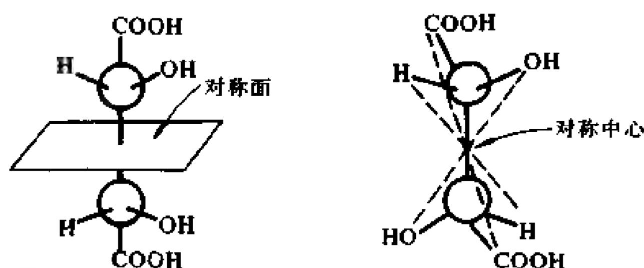
可能有如下四种构型：



(Ⅰ)和(Ⅱ)是对映体。(Ⅲ)和(Ⅳ)也好像是对映体,但实际上(Ⅲ)和(Ⅳ)是同一种分子,因为它们可以互相叠合。只要把(Ⅲ)以通过C(2)—C(3)键中点的垂直线为轴旋转180°,就可以看出来它是可以与(Ⅳ)叠合的。也就是说,(Ⅲ)和(Ⅳ)是相同的。



(Ⅲ)既然能与其镜象相叠合,它就不是手性分子。在它的全重叠式构象中可以找到一个对称面。在它的对位交叉式构象中可以找到一个对称中心。



这种虽然含有手性碳原子,但却不是手性分子,因而也没有旋光性的化合物,叫做内消旋体。酒石酸的立体异构体中有一个内消旋体,因此异构体的数目就比 2^n 少——总共只有三种异构体,而不是四种。

酒石酸之所以有内消旋体,是因为它的两个手性碳原子所连基团的构造完全相同。当这两个手性碳原子的构型相反时,它们在分子内可以互相对映,因此,整个分子不再具有手性。由此可见,虽然含有一个手性碳原子的分子必有手性,但是含有多个手性碳原子的分子却不一定都有手性。所以,不能说凡是含有手性碳原子的分子都是手性分子。

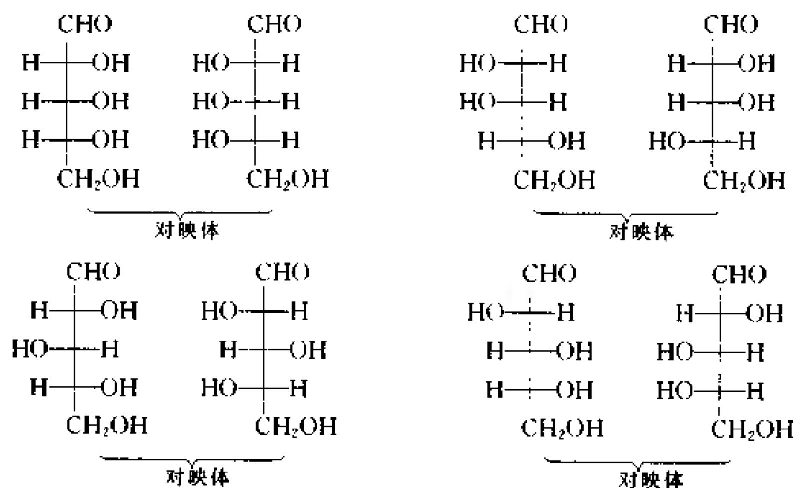
内消旋酒石酸(Ⅲ)和有旋光性的酒石酸(Ⅰ)或(Ⅱ)是不对映的立体异构体,即非对映体,所以(Ⅲ)不仅没有旋光性,并且物理性质也与(Ⅰ)或(Ⅱ)不相同(见表8-2)。

表 8-2 酒石酸的物理性质

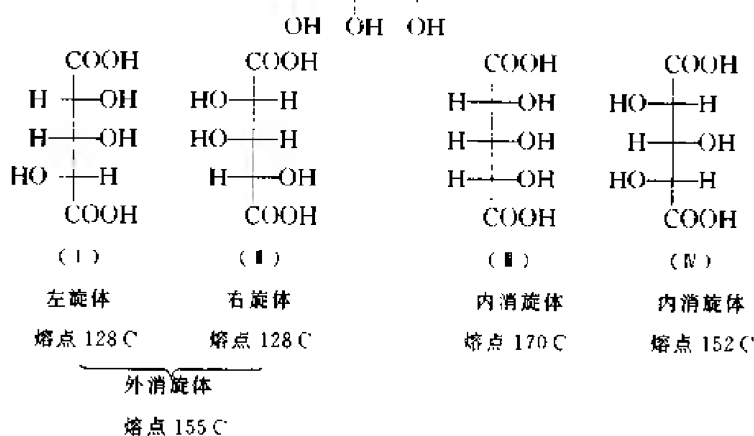
酒石酸	熔点/℃	[α]
(Ⅰ)右旋	170 } 外消旋体 206	+12°
(Ⅱ)左旋	170	−12°
(Ⅲ)内消旋	146	0°

内消旋体和外消旋体都没有旋光性，但它们本质不同。前者是一个单纯的非手性分子，而后者是两种互为对映体的手性分子的等量混合物。所以外消旋体可以用特殊方法拆分成两个组分，而内消旋体是不可分的。

含有三个手性碳原子的化合物最多可能有 $2^3=8$ 种立体异构体。例如戊醛糖（2,3,4,5-四羟基戊醛，$\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}—\underset{\text{OH}}{\overset{*}{\text{C}}\text{H}}—\underset{\text{OH}}{\overset{*}{\text{C}}\text{H}}—\underset{\text{OH}}{\overset{*}{\text{C}}\text{H}}—\text{CHO}$）就有如下八种构型：

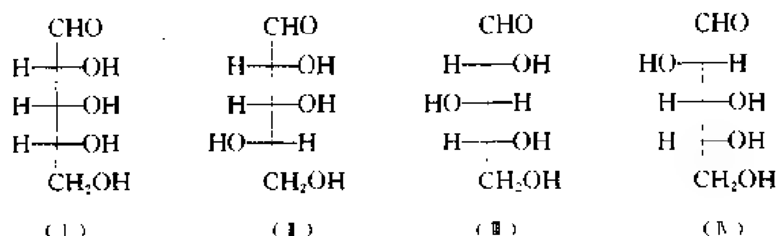


如果把戊醛糖的两端氧化成羧基 $\text{HOOC}—\underset{\text{OH}}{\text{CH}}—\underset{\text{OH}}{\text{CH}}—\underset{\text{OH}}{\text{CH}}—\text{COOH}$，就只有四种立体异构体了。



（Ⅰ）和（Ⅱ）是一对对映体，可以组成外消旋体。（Ⅰ）、（Ⅱ）的 C-2 和 C-4 所连基团构造相同，构型也相同，因此（Ⅰ）和（Ⅱ）的 C-3 不是手性碳原子。（Ⅲ）、（Ⅳ）与（Ⅰ）、（Ⅱ）不同。（Ⅲ）、（Ⅳ）的 C-2 和 C-4 所连基团虽然构造相同，但是构型不同。因此（Ⅲ）和（Ⅳ）的 C-3 是手性碳原子。（Ⅲ）、（Ⅳ）虽然有手性碳原子，却是非手性分子。因为它们都有一个通过 C-3 及其所连的 H 和 OH 的对称面，都是内消旋体。像（Ⅲ）、（Ⅳ）分子中 C-3 这样的不能对分子的手性起作用的手性碳原子，叫做假手性碳原子。

在立体化学中，含有多个手性碳原子的立体异构体中，只有一个手性碳原子的构型不相同，其余的构型都相同的非对映体，又叫做差向异构体。内消旋酒石酸与有旋光性的酒石酸只有一个手性碳原子的构型相同，所以它们是差向异构体。又如下列化合物中，（Ⅰ）和（Ⅱ），（Ⅰ）和（Ⅲ），（Ⅰ）和（Ⅳ）也都是差向异构体。



8.6 外消旋体的拆分

外消旋体是由一对对映体等量混合而组成的。对映体除旋光方向相反外，其他物理性质都相同，因此，虽然外消旋体是由两种化合物组成，但用一般的物理方法（例如分馏、分步结晶等）不能把一对对映体分离开来，必须用特殊的方法才能把它们拆开。将外消旋体分离成旋光体的过程通常叫做“拆分”。

拆分的方法很多，一般有下列几种：

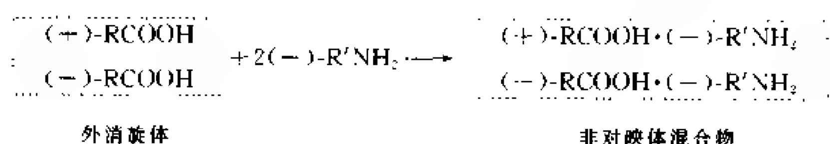
(1) 机械拆分法 利用外消旋体中对映体的结晶形态上的差异，借肉眼直接辨认或通过放大镜进行辨认，而把两种结晶体挑拣分开。此法要求结晶形态有明显的不对称性，且结晶大小适宜。此法比较原始，目前极少应用，只在实验室中少量制备时偶然采用。

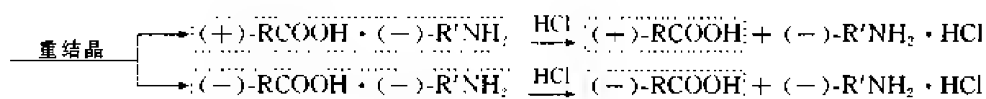
(2) 微生物拆分法 某些微生物或它们所产生的酶，对于对映体中的一种异构体有选择性的分解作用。利用微生物或酶的这种性质可以从外消旋体中把一种旋光体拆分出来。此法缺点是在分离过程中，外消旋体至少有一半被消耗掉了。

(3) 选择吸附拆分法 用某种旋光性物质作为吸附剂，使之选择性地吸附外消旋体中的一种异构体，这样就可以达到拆分的目的。

(4) 诱导结晶拆分法 在外消旋体的过饱和溶液中，加入一定量的一种旋光体的纯晶体作为晶种，于是溶液中该种旋光体含量较多，且在晶种的诱导下优先结晶析出。将这种结晶滤出后，则另一种旋光体在滤液中相对较多。再加入外消旋体制成过饱和溶液，于是另一种旋光体优先结晶析出。如此反复进行结晶，就可以把一对对映体完全分开。

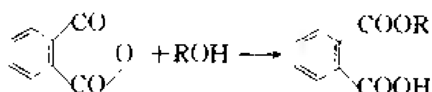
(5) 化学拆分法 这种方法应用最广。其原理是将对映体转变成非对映体，然后用一般方法分离。外消旋体与无旋光性的物质作用并结合后，得到的仍是外消旋体。但若使外消旋体与旋光性物质作用，得到的就是非对映体的混合物了。非对映体具有不同的物理性质，可以用一般的分离方法把它们分开。最后再把分离所得的两种衍生物分别变回原来的旋光化合物，即达到了拆分的目的。用来拆分对映体的旋光性物质，通常称为拆分剂。不少拆分剂是由天然产物中分离提取获得的。化学拆分法最适用于酸或碱的外消旋体的拆分。例如，对于酸，拆分的步骤可用通式表示如下：



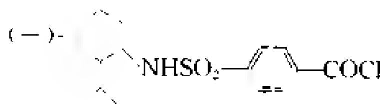


拆分酸时，常用的旋光性碱主要是生物碱，如(－)-奎宁、(－)-马钱子碱、(－)-番木鳖碱等。拆分碱时，常用的旋光性酸是酒石酸、樟脑-β-磺酸等。

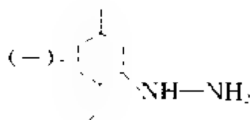
拆分既非酸又非碱的外消旋体时，可以设法在分子中引入酸性基团，然后按拆分酸的方法拆分之。也可选用适当的旋光性物质与外消旋体作用形成非对映体的混合物，然后分离。例如拆分醇时，可使醇先与丁二酸酐或邻苯二甲酸酐作用生成酸性酯：



再将这种含有羧基的酯与旋光性碱作用生成非对映体后分离。或者使醇与如下的旋光性酰氯作用，形成非对映的酯的混合物，然后分离。

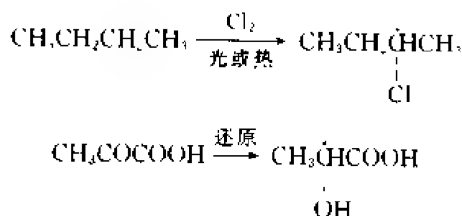


又如拆分醛、酮时，可使醛、酮与如下的旋光性的肼作用，然后分离。



8.7 手性合成(不对称合成)

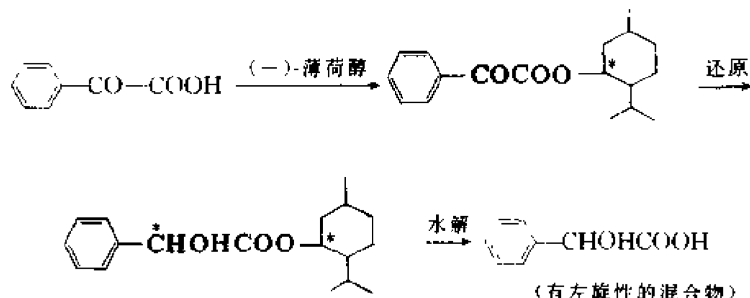
通过化学反应可以在非手性分子中形成手性碳原子。例如，由于烷氯化可以生成含有一个手性碳原子的2-氯丁烷，由丙酮酸还原可以生成含有一个手性碳原子的2-羟基丙酸。



2-氯丁烷和2-羟基丙酸都是手性分子，但是反应后得到的产物并不具有旋光性。这是因为手性碳原子有两种构型，在反应过程中生成两种构型的机会是均等的，所以它们的生成量相等。这样，通过反应所得到的就总是对映体的等量混合物——外消旋体，故没有旋光性。总之，由非手性分子合成手性分子时，产物是外消旋体。换句话说，由无旋光性的反应物在一般条件下进行反应，不经过拆分不可能得到具有旋光性的物质。但是，若在反应时存在某种手性条件，则新的手性碳原子形成时，两种构型的生成机会不一定相等。这样，最后得到的就可能是有旋光性的物质。但必须指出，由此得到的旋光性物质，并非单纯的一种旋光性化合物，它仍然是对映体的混合物，只不过对映体之一的含量稍多些而已。这种不经过拆分直接合成出具有旋光性的物质的方法，叫做手性

合成或不对称合成。

例如，由 α-酮酸直接还原，只能得到外消旋的 α-羟基酸。但若将酮酸先与旋光性的醇作用，生成旋光性的酮酸酯后再还原，最后水解，就可以得到有旋光性的羟基酸了。

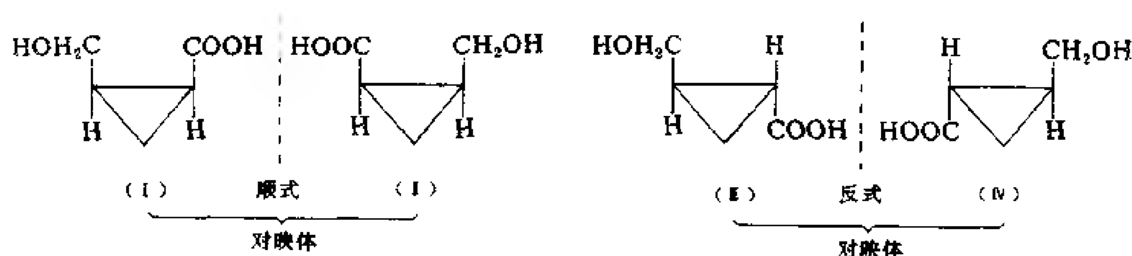


这是因为，在酮酸分子中引入旋光性基团后，在这手性基团的影响下，酮酸酯的羰基还原成仲醇基时，新的手性碳原子两种构型的生成机会不是均等的。因此还原后再水解所得到的羟基酸也就不是外消旋体，而是左旋体含量多于右旋体的混合物，即产物具有左旋性。

不对称合成的方法很多，除可利用各种手性化学试剂外，也可利用某些微生物或酶的高度选择性来进行不对称合成。在这些手性合成中，虽然起始原料是非手性分子，但合成过程中有手性分子参加反应，故这些手性合成叫做部分手性合成。如果在整个反应过程中没有手性分子参加，例如，只是在某物理因素的影响下进行手性合成，则叫做绝对手性合成。

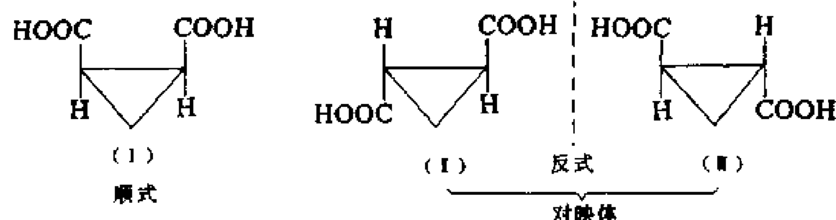
8.8 环状化合物的立体异构

环状化合物的立体化学与其相应的开链化合物类似。环烷烃只要在环上有两个碳原子各连有一个取代基，就有顺反异构现象。如环上有手性碳原子，则还有对映异构现象。例如 2-羟甲基环丙烷-1-羧酸有下列四种立体异构体。



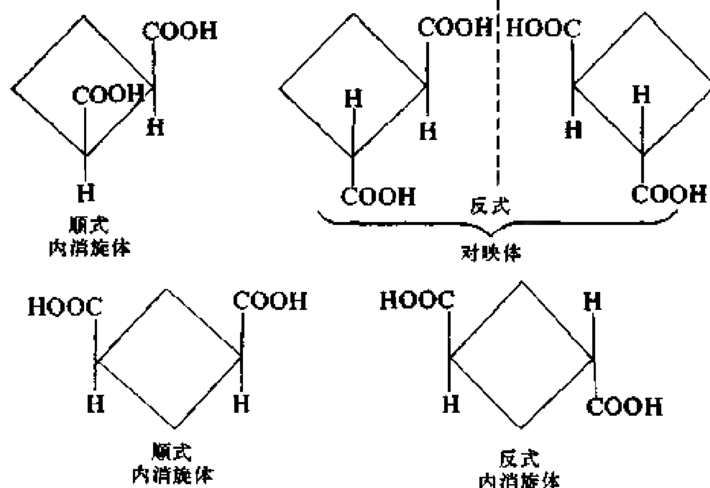
（Ⅰ）和（Ⅱ）是顺式异构体，它们是一对对映体。（Ⅲ）和（Ⅳ）是反式异构体，它们是又一对对映体。顺式和反式是非对映体。

将 2-羟甲基环丙烷-1-羧酸氧化成环丙烷二羧酸后，分子中的两个手性碳原子所连基团都是相同的了。立体异构体中有一个内消旋体。于是，立体异构体就只有三个了。（Ⅰ）是顺式，（Ⅱ）和（Ⅲ）是反式。（Ⅰ）虽有两个手性碳原子，但分子中有一个对称面，故是非手性分子，



它是一个内消旋体。(Ⅱ)和(Ⅲ)是一对对映体，(Ⅰ)和(Ⅱ)或(Ⅲ)是非对映体。

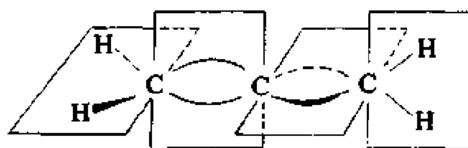
二元取代环丁烷的立体异构体的数目与取代基的位置有关。例如环丁烷-1,2-二羧酸像环丙烷二羧酸一样，有一个顺式的内消旋体和一对反式的对映体。但是环丁烷-1,3-二羧酸只有顺式和反式两种立体异构体。它们是非对映体，并且都是内消旋体。



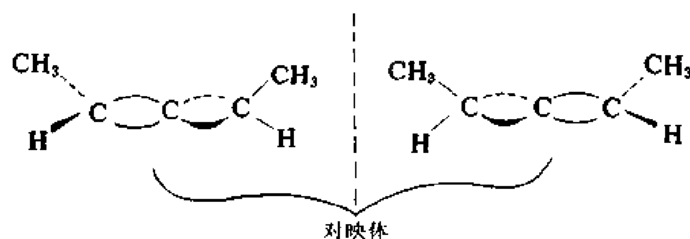
8.9 不含手性碳原子化合物的对映异构

前面讨论的各种手性分子都含有手性碳原子。但在有机化合物中，也有一些手性分子并不含有手性碳原子。这些手性分子都有对映体存在。有些已可拆分成旋光体。

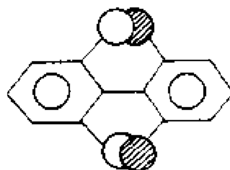
丙二烯分子中的三个碳原子由两个双键相连，这两个双键互相垂直。因此第一个碳原子和与它相连的两个氢原子所在的平面，与第三个碳原子和与它相连的两个氢原子所在的平面，正好互相垂直。



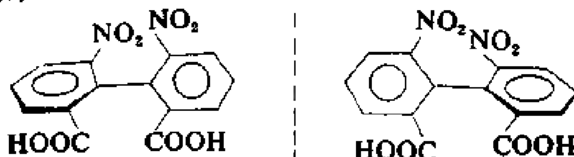
当第一和第三个碳原子分别连有不同基团时，整个分子就是一个手性分子，因而有对映体存在。例如：



联苯分子中两个苯环通过一个单键相连。当苯环邻位上连有体积较大的取代基时，两个苯环之间单键的自由旋转受到阻碍，致使两个苯环不能处在同一个平面上。



此时，如果两个苯环上的取代基分布不对称，整个分子就具有手性，因而有对映体存在。例如 6,6′-二硝基-2,2′-联苯二甲酸的对映体如下所示：



对映体

这一对对映体实际上是构象异构体，它们的互相转换只要通过键的扭转，并不需要对换取代基的空间位置。

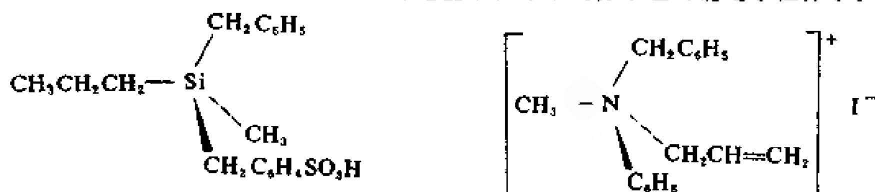
反式大环烯烃也是不含手性碳原子的手性分子。例如，反环辛烯就有一对对映体。



对映体

8.10 含有其他手性原子化合物的对映异构

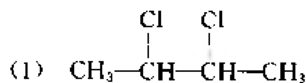
除碳之外，还有一些元素（如 Si、N、S、P、As 等）的共价键化合物也是四面体结构，当这些元素的原子所连基团互不相同时，该原子也是手性原子。含有这些手性原子的分子也可能是手性分子。例如：

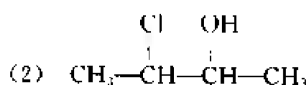


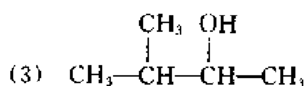
它们都是手性分子，都有对映体存在。

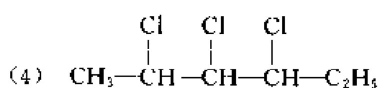
习 题

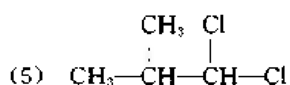
1. 下列化合物各有多少种立体异构体？

(1) 

(2) 

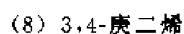
(3) 

(4) 

(5) 

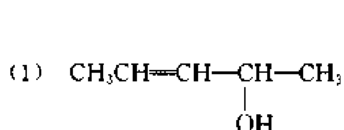
(6) 
$CH_3CH(OH)CH(OH)COOH$

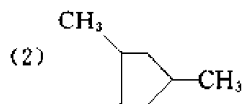
(7) 
β-溴丙醛

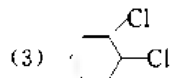
(8) 
3,4-庚二烯

(9) 
1,3-二甲基环戊烷

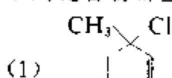
2. 写出下列化合物的所有立体异构体。指出其中哪些是对映体，哪些是非对映体。

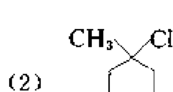
(1) 

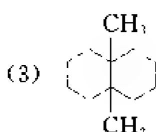
(2) 

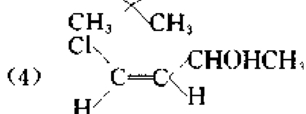
(3) 

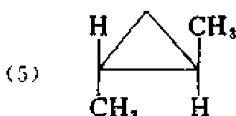
3. 下列化合物哪些是手性分子？

(1) 

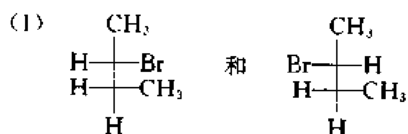
(2) 

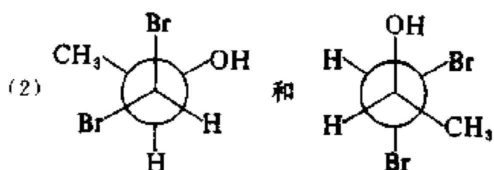
(3) 

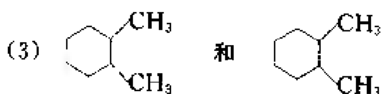
(4) 

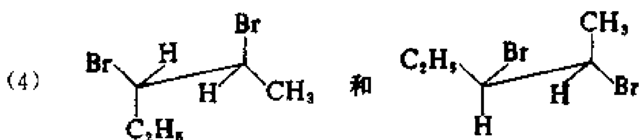
(5) 

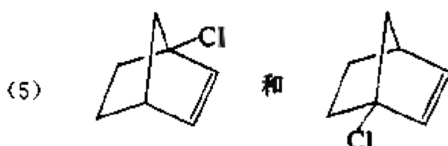
4. 下列各组化合物哪些是相同的，哪些是对映体，哪些是非对映体？

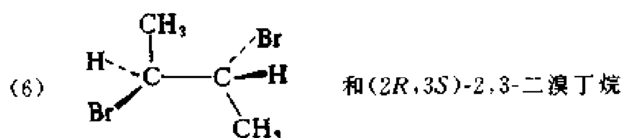
(1) 

(2) 

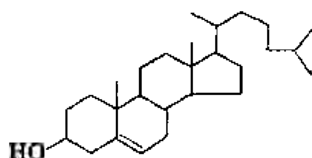
(3) 

(4) 

(5) 

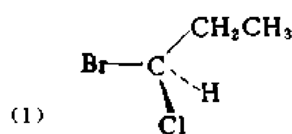
(6) 

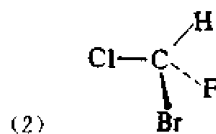
5. 胆甾醇的结构式如下：

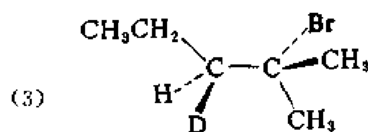


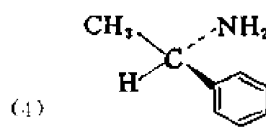
试用“*”标出这个结构式中所有的手性碳原子。

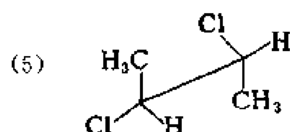
6. 写出下列化合物的非舍尔投影式，并对每个手性碳原子的构型标以（*R*）或（*S*）。

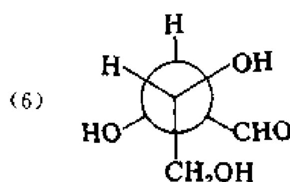
(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

7. 用适当的立体式表示下列化合物的结构，并指出其中哪些是内消旋体。

(1) (*R*)-2-戊醇

(2) (2*R*,3*R*,4*S*)-4-氯-2,3-二溴己烷

(3) (*S*)-$CH_2OH—CHOH—CH_2NH_2$

(4) (2*S*,3*R*)-1,2,3,4-四羟基丁烷

(5) (*S*)-α-溴代乙苯

(6) (*R*)-甲基仲丁基醚

8. 写出3-甲基戊烷进行氯化反应时所有可能生成的一氯代物的非舍尔投影式。指出其中哪些是对映体，哪些是非对映体。

9. 某醇 $C_5H_{10}O$(A)具有旋光性。催化加氢后，生成的醇 $C_5H_{12}O$(B) 没有旋光性。试写出（A）和（B）的结构式。

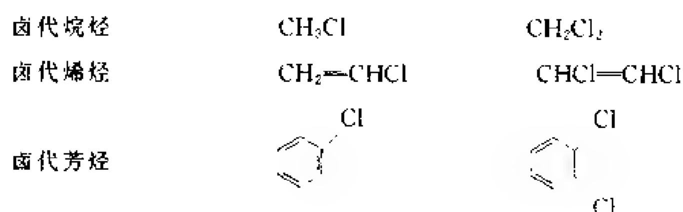
10. 开链化合物（A）和（B）的分子式都是 C_7H_{14}。它们都具有旋光性，且旋光方向相同。分别催化加氢后都得到（C），（C）也有旋光性。试推测（A）、（B）、（C）的结构。

11. 某旋光性化合物(A)，和 HBr 作用后，得到两种分子式为 $C_7H_{12}Br_2$ 的异构体(B)和(C)。(B)有旋光性，而(C)无旋光性。(B)和一分子叔丁醇钾作用得到(A)。(C)和一分子叔丁醇钾作用，则得到的是没有旋光性的混合物。(A)和一分子叔丁醇钾作用，得到分子式为 C_7H_{10}的(D)。(D)经臭氧化再在锌粉存在下水解，得到两分子甲醛和一分子1,3-环戊二酮。试写出(A)、(B)、(C)、(D)的立体结构式及各步反应式。

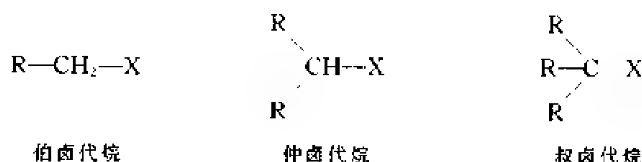
第九章　卤　代　烃

烃类分子中的氢原子被卤素取代后生成的化合物，叫做卤代烃，简称卤烃。虽然卤素包括氟、氯、溴、碘四种元素，但一般所说的卤代烃只是指氯代烃、溴代烃和碘代烃，不包括氟代烃。因为氟代烃的制法和性质都比较特殊，通常把它和其他三种卤代烃分开讨论。

在卤烃分子中，卤原子是官能团。按照分子中母体烃的类别，卤烃主要又可分为卤代烷烃、卤代烯烃及卤代芳烃等。根据分子中卤原子的数目，还可把卤烃分为一元卤烃、二元卤烃、三元卤烃等。二元或二元以上的卤烃统称为多卤烃。例如：



按照与卤原子相连碳原子的不同，卤代烷又可分为伯卤代烷、仲卤代烷和叔卤代烷：

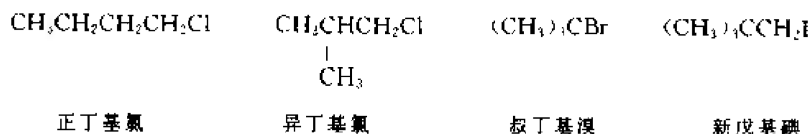


9.1　卤代烷

9.1.1　卤代烷的命名

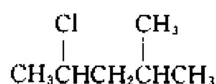
卤代烷也可简称为卤烷。

按照习惯命名法，可以把卤烷看作是烷基和卤素结合而成的化合物而命名，称为某烷基卤。例如：

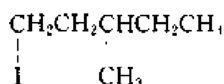


但这种命名法只适用于简单的卤烷，比较复杂的卤烷一般用系统命名法。

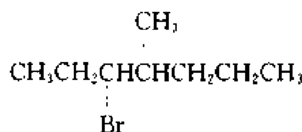
卤烷的系统命名法是选择含有卤素原子的最长碳链为主链，把支链和卤素看作取代基，按照主链中所含碳原子数目称做"某烷"；主链上碳原子的编号从靠近支链一端开始；主链上的支链和卤原子根据立体化学次序规则的顺序，以"较优"基团列在后的原则排列，由于卤素优于烷基，所以命名时把烷基、卤原子的位置名称依次写在烷烃名称之前。例如：



2-甲基-4-氯戊烷

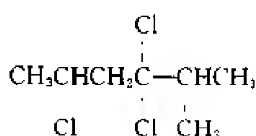


3-甲基-1-碘戊烷



4-甲基-3-溴庚烷

当有两个或多个相同卤素时，在卤素前冠以二、三、……。例如：



2-甲基-3,3,5-三氯己烷

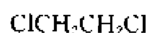
当有两个或多个不相同卤素时，卤原子之间的次序是：氟、氯、溴、碘。例如：





2-甲基-3-氟-4-溴-1-碘丁烷

在多卤烷的命名中，常用"对称"和"不对称"、"偏"等字样来命名多卤烷。例如二氯乙烷的两个异构体：



1,2-二氯乙烷

又名：对称二氯乙烷



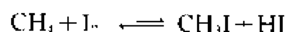
1,1-二氯乙烷

又名：不对称二氯乙烷或偏二氯乙烷

9.1.2 卤烷的制法

(1) 烷烃卤代 在光或高温作用下，烷烃可直接与卤素发生卤代反应。因为烷烃分子中每个碳上的氢原子都可被卤素取代，故常常得到的是一元或多元卤代烃的混合物。由烷烃卤代制备卤烷，目前工业上虽有一些应用，特别是甲烷的氯代，通过调节原料比例和反应条件，可制备一氯甲烷、二氯甲烷或三氯甲烷，但在实验室内通常只限于制备烯丙基卤代物和苯甲基卤代物（见 9.3.2）。

烷烃的溴代反应比氯代困难，碘代反应更难，一般不易由烷烃碘代来得到碘烷，因为碘代时生成的碘化氢为一较强的还原剂，能使反应逆向进行。



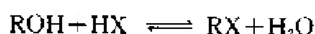
如果在反应时同时加入一些氧化剂（如碘酸、硝酸、氧化汞等）使 HI 氧化，则碘化反应能顺利进行。



(2) 不饱和烃与卤化氢或卤素加成 不饱和烃可以与卤化氢或卤素加成，生成卤烷［见 3.6.2(1)］。

(3) 从醇制备 醇分子中的羟基可被卤素原子取代而得到相应的卤烷。这是制取卤烷最普遍的方法，无论在实验室或工业上都可采用。最常用的试剂是氢卤酸、卤化磷或亚硫酰氯。

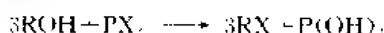
(A) 醇与氢卤酸作用 醇与氢卤酸作用生成卤烷和水。



这是一个可逆反应，增加反应物的浓度并除去生成的水，可以提高卤烷的产率。例如，氯烷的制备一般是将浓盐酸和醇在无水氯化锌存在下制得的；制备溴烷则需要将醇与氢溴酸及浓硫酸(或溴化钠与浓硫酸)共热；碘烷则可将醇与恒沸氢碘酸(57%)一起回流加热制得。

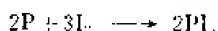
醇和氢卤酸反应的速度与氢卤酸的浓度成正比。一般都使用恒沸点氢卤酸为试剂。盐酸、氢溴酸和氢碘酸在恒沸点时，它们的组成分别为20.2%、47.5%和57%(恒沸点相应为110℃、126℃和127℃)。所以在醇与各种氢卤酸的反应中，与其他两种氢卤酸相比，盐酸中HCl浓度比较低。此外，H—X键的离解能为：HCl 431kJ/mol，HBr 364kJ/mol，HI 297kJ/mol，以HCl为最大这说明了氢卤酸与醇反应时的活性次序应为：HI>HBr>HCl。

(B) 醇与卤化磷作用　醇与三卤化磷作用也能生成卤烷，这是制备溴烷和碘烷的常用方法。



$$3ROH+PX_3 \longrightarrow 3RX+P(OH)_3$$

通常所用的PBr_3、PI_3可以不必事先制备，只要将溴或碘和赤磷加到醇中共热，卤素与赤磷作用生成PX_3，后者立即与醇作用。这样制得的碘烷产率一般可达90%左右。

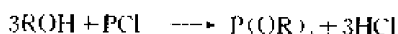


$$2P+3I_2 \longrightarrow 2PI_3$$



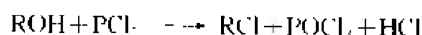
$$3C_2H_5OH+PI_3 \longrightarrow 3C_2H_5I+P(OH)_3$$

伯醇与三氯化磷作用，常因副反应而生成亚磷酸酯，故氯烷产率不高，一般不超过50%。



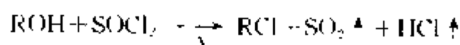
$$3ROH+PCl_3 \longrightarrow P(OR)_3+3HCl$$

因此从伯醇制取氯烷时，一般可用五氯化磷：



$$ROH+PCl_5 \longrightarrow RCl+POCl_3+HCl$$

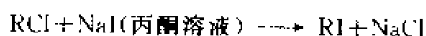
(C) 醇与亚硫酰氯($SOCl_2$)作用　用亚硫酰氯(又名氯化亚砜)为试剂，醇的羟基可被氯置换。由于醇与氢卤酸作用制备卤烷是一个可逆反应，反应中生成的水能与卤烷再恢复生成醇[见本节(A)]。而这个反应的优点不仅反应速度快，而且产量高(一般在90%左右)，副产物二氧化硫和氯化氢都是气体，容易和氯烷分离。



$$ROH+SOCl_2 \xrightarrow{\Delta} RCl+SO_2\uparrow+HCl\uparrow$$

溴化亚砜因其不稳定而难于得到，故此反应只是实验室和工业上常用于制备氯烷的方法之一。

(D) 卤素的置换　将氯烷或溴烷的丙酮溶液与碘化钠(或碘化钾)共热时，氯烷或溴烷分子中的氯或溴可被碘所置换，反应中产生的NaCl(或NaBr)在丙酮中溶解度很小，即沉淀出来，使反应向右方进行，最后可得碘烷。例如：



$$RCl+NaI(丙酮溶液) \longrightarrow RI+NaCl$$

这是一种从氯烷制备碘烷的方法，产率很高，但这反应一般只适用于制备伯碘烷。

9.1.3　卤烷的物理性质

在常温常压下，除氯甲烷、氯乙烷、溴甲烷是气体外，其他常见的一元卤烷为液体，C_{15}以上的卤烷是固体。一元卤烷的沸点随着碳原子数的增加而升高。同一烃基的卤烷，以碘烷的沸点最高，其次是溴烷、氯烷。在卤烷的同分异构体中，直链异构体的沸点最高，支链越多，沸点越低。

一元卤烷的相对密度大于同数碳原子的烷烃。一氯代烷的相对密度小于1，一溴代烷、一碘代烷及多氯代烷的相对密度大于1。同一烃基的卤烷，氯烷的相对密度最小，碘烷的相对密度最大。如果卤素相同，其相对密度随烃基的相对分子质量增加而减少。卤烷不溶于水，溶于醇、醚、烃等有机溶剂中。

纯净的一元卤烷都是无色的。但碘烷易分解产生游离碘，故碘烷久置后逐渐变为红棕色。不少卤烷带有香味，但其蒸气有毒，特别是碘烷，应尽可能防止吸人。

卤烷在铜丝上燃烧时能产生绿色火焰，这可作为鉴定卤素的简便方法。

一些卤烷的物理常数见表 9-1。

表 9-1 卤烷的物理常数

烷基或卤烷名称	氯化物		溴化物		碘化物	
	沸点/℃	相对密度(20℃)	沸点/℃	相对密度(20℃)	沸点/℃	相对密度(20℃)
甲基	−24.2	0.916	3.5	1.676	42.4	2.279
乙基	12.3	0.898	38.4	1.460	72.3	1.936
正丙基	46.6	0.891	71.0	1.354	102.5	1.749
异丙基	35.7	0.862	59.4	1.314	89.5	1.703
正丁基	78.5	0.886	101.6	1.276	130.5	1.615
仲丁基	68.3	0.873	91.2	1.259	120	1.592
异丁基	68.9	0.875	91.5	1.264	120.4	1.605
叔丁基	52	0.842	73.3	1.221	100	1.545
二卤甲烷	40.0	1.335	97	2.492	181	3.325
1,2-二卤乙烷	83.5	1.256	131	2.180	分解	2.13
三卤甲烷	61.2	1.492	149.5	2.890	升华	4.008
四卤甲烷	76.8	1.594	189.5	3.27	升华	4.50

从红外光谱上观察，C—X 键的伸缩振动吸收频率随着卤素的相对原子质量的增加而减小。例如：

	键的伸缩振动吸收频率
C—F	1400～1000 cm^{-1}
C—Cl	850～600 cm^{-1}
C—Br	680～500 cm^{-1}
C—I	500～200 cm^{-1}

图 9-1 为 1-氯己烷的红外光谱。

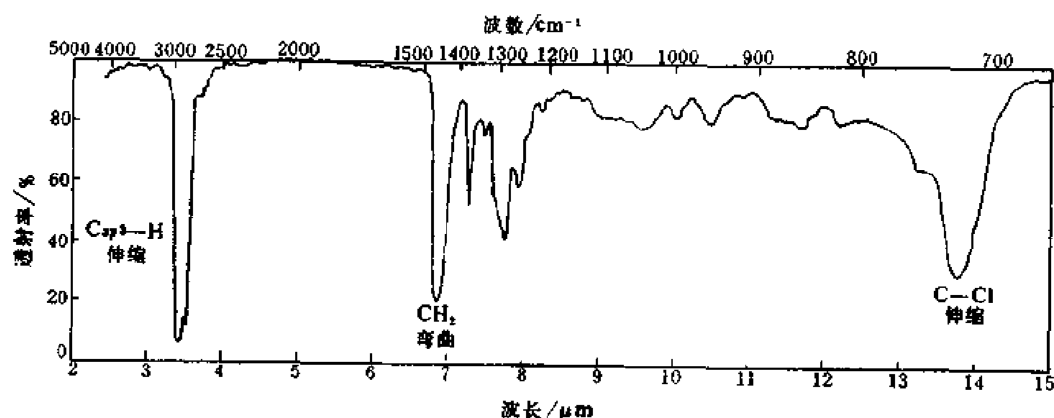


图 9-1 1-氯己烷的红外光谱

9.1.4 卤烷的化学性质

卤烷的许多化学性质是由于官能团卤素的存在而引起的。卤烷分子中，由于卤原子的电负性大于碳原子，因此 C—X 键是极性共价键 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\delta+}-X^{\delta-}$。实验测得的卤烷的偶极矩也证实这一点：

卤烷	CH_3CH_2Cl	CH_3CH_2Br	CH_3CH_2I
偶极矩 μ	2.05D	2.03D	1.91D

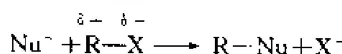
由上可见，随着卤素电负性的增大，C—X 键的极性也增大。此外，和 C—C 或 C—H 键比较，C—X 键在化学过程中具有更大的可极化度。

可极化度是指共价键在外界电场的作用下，由于发生电子云分布的变动，从而使分子中电子云变形的难易程度。可极化度大的共价键，电子云易于变形。不易变形的称为可极化度小。键的可极化度只有在分子进行反应时才能表现出来，因此它在化学反应中对分子的反应性能起着重要作用。

C—X 键的键能也比较小（C—I 217.6kJ/mol，C—Br 284.5kJ/mol，C—Cl 338.9kJ/mol）。因此卤烷的化学性质比较活泼，反应都发生在 C—X 键上。所以卤素是卤烃分子中的官能团。

卤烷与试剂作用时，C—X 键断裂并与试剂的基团结合而生成一系列化合物，因此在有机合成上具有重要的意义。下面将对一些重要的反应类型加以讨论。

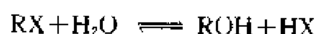
(1) 取代反应　卤烷分子中的 C—X 键是极性共价键，因此碳上带有部分正电荷，卤素带有部分负电荷。在卤烷的取代反应中，卤素一般易被负离子（如 HO^-、RO^-、NO_3^- 等）或具有未共用电子对的分子（如 $\ddot{N}H_3$、$H_2\ddot{O}$等）取代，因这些试剂都具有向带正电的原子亲近的性质（又叫做具有亲核性），因此称为亲核试剂，常用 Nu：或 Nu^- 表示。由亲核试剂进攻而引起的取代反应称为亲核取代反应，以 S_N 表示。反应可用下列通式来表示。



$$Nu^- + \overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R-Nu + X^-$$

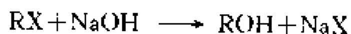
其中 R—X 为反应物，又称底物；Nu^- 为亲核试剂；X^- 称为离去基团。

(A) 水解　卤烷与水作用，可水解生成醇。这个反应是可逆的。



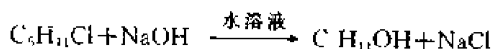
$$RX + H_2O \rightleftharpoons ROH + HX$$

在通常情况下，卤烷水解进行得很慢。为了加快反应速率和使反应进行完全，常常将卤烷与强碱（氢氧化钠、氢氧化钾）的水溶液共热来进行水解。这里，OH^- 是比水更强的亲核试剂，所以反应容易进行。反应中产生的 HX 可被碱中和，从而加速反应并提高醇的产率。



$$RX + NaOH \longrightarrow ROH + NaX$$

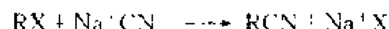
一般卤烷都可由相应的醇制得，因此这个反应似乎没有什么合成价值，但实际上在一些比较复杂的分子中要引入一个羟基常比引入一个卤素原子困难。因此，在合成上往往可以先引入卤素原子，然后通过水解再引入羟基。工业上也可将一氯戊烷的各种异构体混合物通过水解制得戊醇各种异构体的混合物，以用作工业溶剂。



$$C_5H_{11}Cl + NaOH \xrightarrow{\text{水溶液}} C_5H_{11}OH + NaCl$$

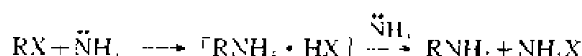
卤烷水解反应的速度与卤烷的结构、使用的溶剂及反应条件等都有关。卤烷水解反应在理论上为取代反应的反应历程提供了很多重要的资料。

(B) 与氰化钠作用　卤烷与氰化钠(或氰化钾)在醇溶液中加热回流反应，则生成腈(RCN)。

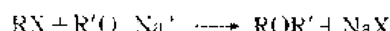


氰基(—CN)是腈类化合物的官能团，通过以上反应，分子中增加了一个碳原子，在有机合成中常作为增长碳链的方法之一。此外，通过氰基可再转变为其他官能团，如羧基(—COOH)、酰胺基(—$CONH_2$)等。

(C) 与氨作用　氨比水或醇具有更强的亲核性，卤烷和过量的氨作用可制得伯胺。

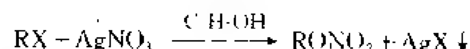


(D) 与醇钠作用　卤烷与醇钠作用可制得醚。



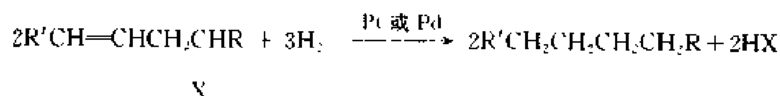
这反应中用的卤烷，一般是指伯卤烷，如用叔卤烷和醇钠作用，往往主要得到烯烃。

(E) 与硝酸银作用　卤烷与硝酸银的乙醇溶液作用可得硝酸酯和卤化银沉淀。



不同结构的卤烷反应活性次序是：叔卤烷>仲卤烷>伯卤烷。此反应可用于卤烷的分析鉴定。

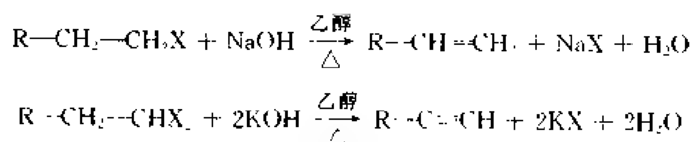
在卤烃的取代反应中，卤原子也能被氢原子取代。例如卤烃在催化加氢或用碘化氢还原时，卤烃上的卤原子被氢原子取代。



此反应虽然在有机合成工业中应用不多，但却是由卤素转变为氢原子，或其他官能团先转变为卤素官能团，然后再转变为氢原子的重要方法。

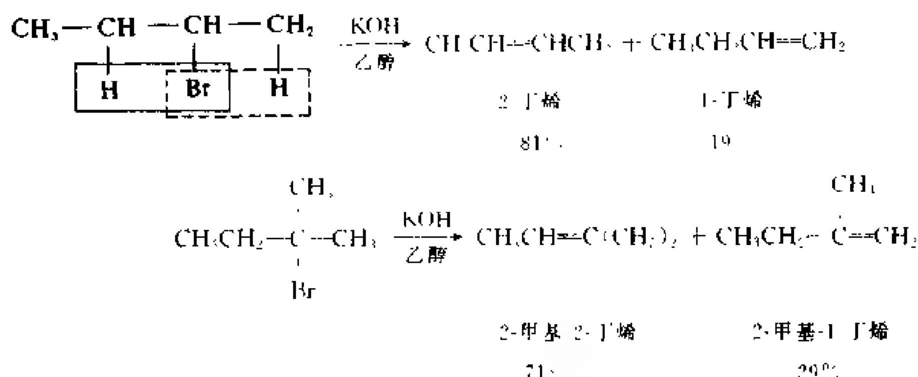
(2) 消除反应

(A) 脱卤化氢　卤烷和氢氧化钠(或氢氧化钾)的乙醇溶液共热时，主要产物不是醇，而是卤烷脱去一分子卤化氢生成不饱和烃，这种从分子中失去一个简单分子生成不饱和键的反应称为消除反应，用E表示。



这种脱去一分子或两分子卤化氢的反应，在有机合成上常作为在分子中引入碳碳双键和碳碳叁键结构的方法。

卤烷脱卤化氢的难易与烃基结构有关，叔卤烷最容易脱卤化氢，仲卤烷次之，伯卤烷最难。仲和叔卤烷在脱卤化氢时，有可能得到两种不同的消除产物。例如：



实验证明，卤烷脱卤化氢时，氢原子是从含氢较少的碳原子上脱去的。这个经验规律称为查依采夫规则。

在大多数情况下，卤烷的消除反应常和取代反应同时进行，而且相互竞争，究竟哪一种反应占优势，则与分子结构和反应条件有关[见 9.1.4(6)]。

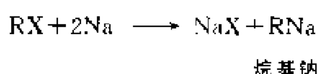
(B) 脱卤素　邻二卤化物除了能发生脱卤化氢反应生成炔烃或较稳定的共轭二烯烃外，在锌粉（或镍粉）的存在下，邻二卤化物更能脱去卤素生成烯烃。



如果是邻二碘化物，一般不需加锌粉，在加热条件下脱碘反应很快进行，这也就是碘和双键较难发生加成反应的原因。

(3) 与金属作用　卤烷能与某些金属直接化合，生成由金属原子与碳原子直接相连的化合物，称为有机金属化合物。

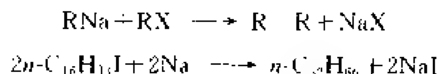
(A) 与金属钠作用　卤烷与金属钠作用可生成有机钠化合物。



$$RX + 2Na \longrightarrow NaX + RNa$$

烷基钠

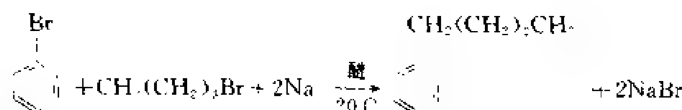
烷基钠形成后容易进一步与卤烷反应生成烷烃，此反应称为孚兹反应。



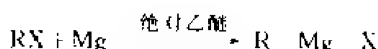
$$RNa + RX \longrightarrow R-R + NaX$$

$$2n\text{-}C_{16}H_{33}I + 2Na \longrightarrow n\text{-}C_{32}H_{66} + 2NaI$$

用本反应合成的烷烃所含碳原子数比所用卤烷的碳原子多一倍。这个反应适用于相同的伯卤烷（一般为溴烷或碘烷），产率很高。此反应也可用来制备芳烃，称为孚兹-菲蒂希反应。例如：

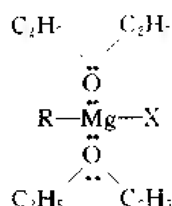


(B) 与镁作用　一卤代烷与金属镁在绝对乙醚（无水、无醇的乙醚）中作用生成有机镁化合物，产物能溶于乙醚，不需分离即可直接用于各种合成反应，这种产物一般称为格利雅试剂，简称格氏试剂。



$$RX + Mg \xrightarrow{\text{绝对乙醚}} R-Mg-X$$

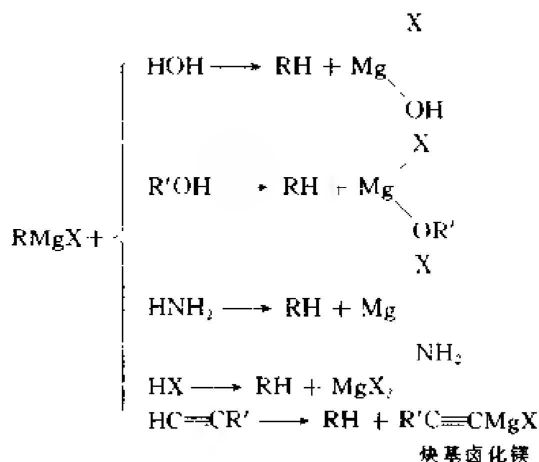
格利雅试剂的结构至今还不完全清楚，一般写成 RMgX。有人认为溶剂乙醚的作用是与格利雅试剂生成安定的溶剂化合物：



乙醚的氧原子与镁原子间形成配价键。

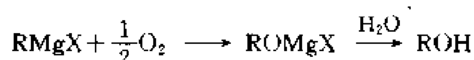
此外，四氢呋喃、苯和其他醚类也可作为溶剂。

格利雅试剂非常活泼，能起多种化学反应。如果遇有活泼氢的化合物（如水、醇、氨等）则分解为烷烃。例如：



格利雅试剂与活泼氢化合物的反应是定量进行的。在有机分析中，常用一定量的甲基碘化镁（CH_3MgI）和一定数量的含活泼氢化合物作用，从生成甲烷的体积可以计算出活泼氢的数量。

格利雅试剂在空气中能慢慢地吸收氧气，生成烷氧基卤化镁，此产物遇水则分解生成相应的醇。

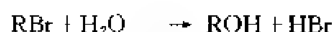


$$RMgX + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow ROMgX \xrightarrow{H_2O} ROH$$

因此，保存格利雅试剂时应使它与空气隔绝。

此外，格利雅试剂还能和二氧化碳、醛、酮等多种试剂发生反应，生成羧酸、醇等一系列产物（见 12.4.1，13.2.4）。因此，它在有机合成上有较广泛的应用。

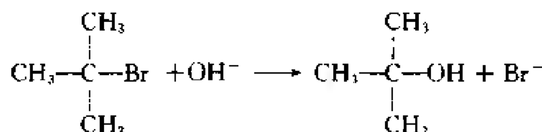
（4）饱和碳原子上的亲核取代反应历程　亲核取代反应是卤烷的一个重要反应。通过这类反应，卤素官能团可转变为其他多种官能团，所以在有机合成中得到广泛的应用，且对其反应历程的研究也比较多。其中溴代烷的水解反应更是研究得比较充分的一类亲核取代反应。



$$RBr + H_2O \longrightarrow ROH + HBr$$

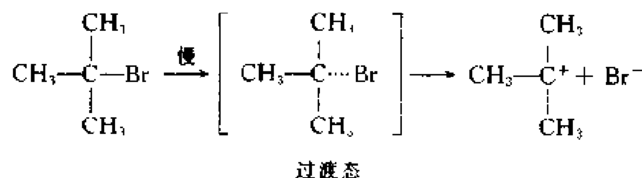
大量研究表明：有些卤烷的水解反应速度仅与卤烷本身的浓度有关，而另一些卤烷的水解速度则不仅与卤烷的浓度有关，还和试剂（例如碱）的浓度有关。这就说明卤烷的水解可能按照两种不同的方式进行。

(A) 单分子亲核取代反应(S_N1)　实验证明叔丁基溴在碱性溶液中的水解速度，仅与卤烷的浓度成正比，而与亲核试剂(OH^-或水分子)的浓度无关。这说明决定反应速度的一步与试剂无关，而仅取决于卤烷分子本身C—X键断裂的难易和它的浓度。



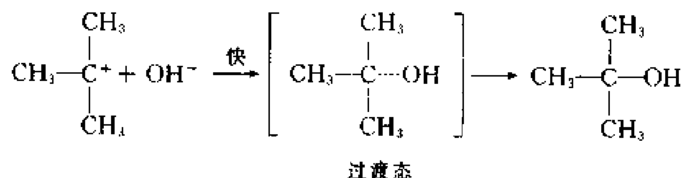
$$v_{水解}=k[(CH_3)_3CBr]$$

因此，上述反应可认为分两步进行：第一步是叔丁基溴在溶剂中首先离解成叔丁基碳正离子和溴负离子，在反应过程中还经历一个C—Br键将断未断而能量较高的过渡态阶段。



这里生成的碳正离子是个中间体，性质活泼，所以又称为活性中间体。

第二步是生成的叔丁基碳正离子立即与试剂OH^-或水作用生成水解产物——叔丁醇。



对于多步反应来说，生成最后产物的速度主要由速度最慢的一步来决定。叔丁基溴的水解反应中，C—Br键的离解速度是慢的，而生成碳正离子后就立即与OH^-作用。因此上述第一步反应是决定整个反应速度的步骤，而这一步反应的速度是与反应物卤烷的浓度成正比的，所以整个反应速度仅与卤烷的浓度有关，而与试剂浓度无关。在决定反应速度的这一步骤中，发生共价键变化的只有一种分子，所以称作单分子反应历程。这种单分子亲核取代反应常用S_N1来表示。

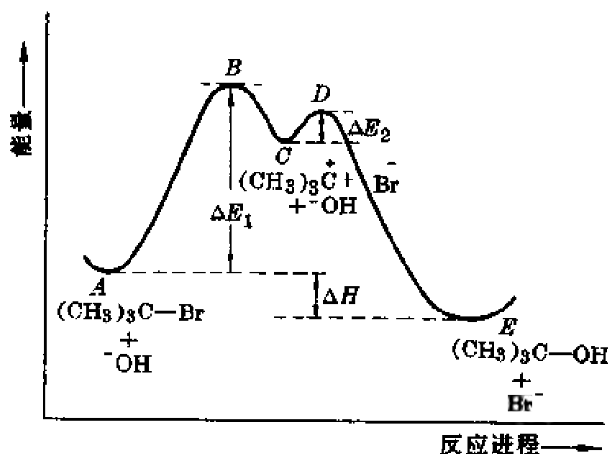
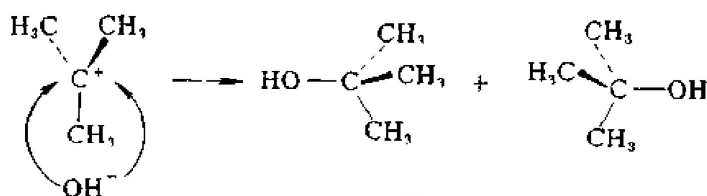


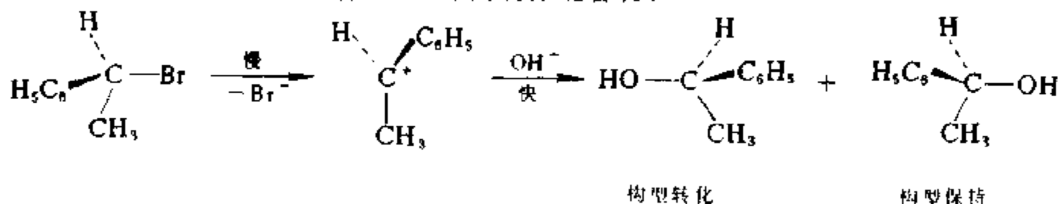
图 9-2　叔丁基溴水解反应的能量曲线

叔丁基溴水解反应过程中的能量变化如图 9-2 所示。图中 B 和 D 分别为两步反应的过渡态，它们都处在能量曲线的最高点——峰顶。称为活性中间体的碳正离子 C，它的能量比过渡态 B、D 的能量低，在能量曲线上处于一个极小值（峰谷），中间体的存在是可以证实的。图中 ΔE_1 是第一步反应的活化能，ΔE_2 是第二步反应的活化能。$\Delta E_1 > \Delta E_2$，故第一步反应较慢，是决定整个反应速度的一步。从活化能的大小，可以估计反应的难易。ΔH 是反应热。

在 S_N1 反应的立体化学中，我们首先从第一步叔丁基溴离解成的叔丁基碳正离子来看，碳原子由 sp^3 四面体结构转变为 sp^2 三角形的平面结构的碳正离子，带正电荷的碳原子上有一个空的 p 轨道。当亲核试剂（如 OH^-）在第二步和碳正离子作用时，从平面的两边进攻的机会是均等的。



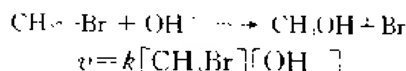
因此，如果是一个卤素连在手性碳原子上的卤烷发生 S_N1 水解反应，我们就会得到“构型保持”和“构型转化”几乎等量的两个化合物，即外消旋体混合物。



和后面将要叙述的 S_N2 历程的产物不同，经由 S_N1 历程的产物基本上是外消旋体。因此可以通过测定反应物和产物的旋光度，从它们旋光性的变化可初步鉴别这个反应的历程是 S_N1 还是 S_N2。

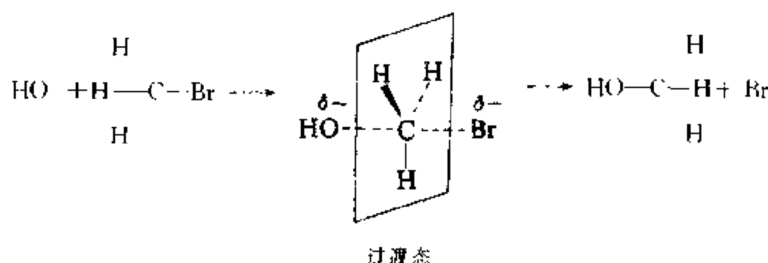
综上所述，S_N1 反应的特点是：反应分两步进行，反应速度只与反应物的浓度有关，而与试剂浓度无关，反应过程中有活性中间体——碳正离子生成，如碳正离子所连的三个基团不同时，得到的产物基本上是外消旋体。

(B) 双分子亲核取代反应（S_N2） 实验证明，溴甲烷的碱性水解的反应速度不仅与卤烷的浓度成正比，也与碱的浓度成正比。



$$CH_3-Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$
$$v = k[CH_3Br][OH^-]$$

通过研究，认为溴甲烷的碱性水解反应历程可表示为：



过渡态

当亲核试剂OH^-进攻溴甲烷中的碳原子时(亲核试剂有向电子云密度低的碳原子进攻的倾向)，由于卤原子原来带有部分负电荷，因此带负电荷的亲核试剂一般总是从溴原子的背面进攻碳原子，在接近碳原子过程中，逐渐部分地形成C—O键，同时C—Br键由于受到OH^-进攻的影响而逐渐伸长和变弱，使溴原子带着原来成键的电子对逐渐离开碳原子。在这个过程中，体系的能量逐渐增高。随着反应的继续进行，OH^-继续接近碳原子，由于碳原子逐渐地共用氧原子的电子对，OH^-的负电荷不断地减低，而溴则带着一对电子从碳原子那里逐渐离开而不断增加负电荷。与此同时，甲基上的三个氢原子由于亲核试剂进攻所排斥也向溴原子一方逐渐偏转，这样就形成了一个过渡态，此时体系的能量达到一个最大值。在过渡态，碳原子与OH^-还未完全成键，碳原子与溴原子之间的键也没有完全破裂，此时进攻试剂、中心碳原子和离去基团处在一条直线上，而碳和其他三个氢原子处在垂直于这条直线的平面上，—OH与Br分别在平面的两边。随着OH^-继续接近碳原子和溴原子继续远离碳原子，体系的能量又逐渐降低。最后OH^-与碳生成O—C键，溴则离去而成为Br^-。甲基上的三个氢原子也完全转向偏到溴原子一边，这个过程好像雨伞被大风吹得向外翻转一样。水解产物甲醇中—OH官能团不是连在原来由溴占据的位置上，所得到的甲醇与原来的溴甲烷的构型相反，这称为瓦尔登转化或瓦尔登反转。

溴甲烷碱性水解过程中的能量曲线如图9-3所示。

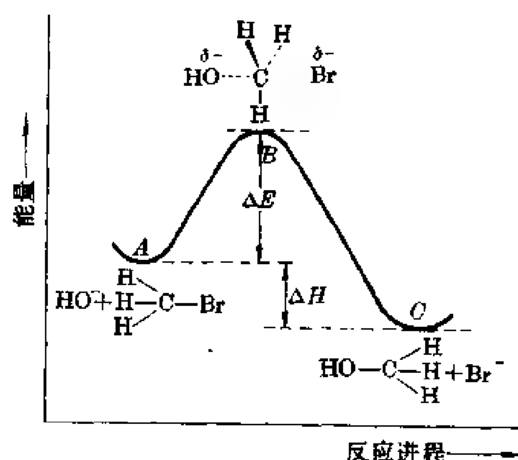
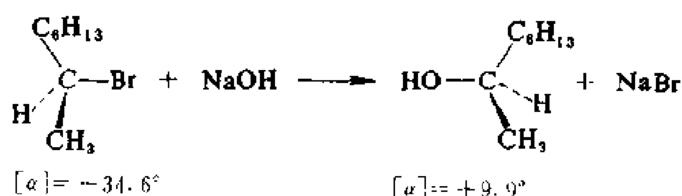


图9-3 溴甲烷水解反应的能量曲线

如果卤素是连在手性碳原子上的卤烷发生S_N2反应，则产物的构型与原来反应物的构型相反。例如：



已知(—)-2-溴辛烷和(+2)-2-辛醇的构型相反。因此瓦尔登转化是S_N2反应的一个重要标志。

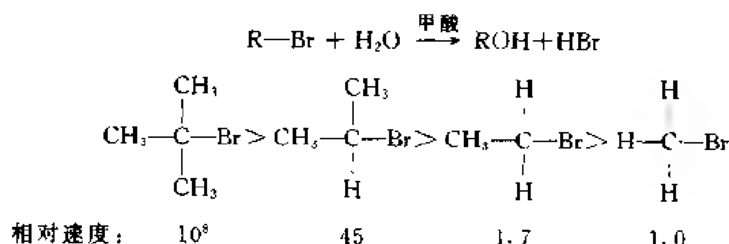
综上所述，S_N2反应的特点是：反应速度既与反应物的浓度有关，又与试剂的浓度有关，反应

中新键的建立和旧键的断裂是同步进行的，共价键的变化发生在两种分子中，因此它是双分子亲核取代反应，以 S_N2 表示。经由 S_N2 反应得到的产物通常发生构型反转。

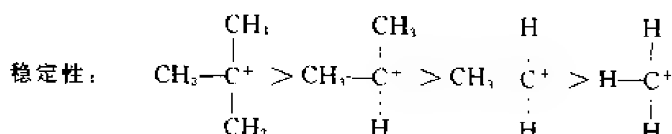
（5）影响亲核取代反应历程的因素　一个卤烷的反应究竟是 S_N1 历程还是 S_N2 历程，要看卤烷分子的结构，亲核试剂和离去基团的性质，以及溶剂性质等因素的影响如何而决定。本节对上述各影响因素将作一些讨论。

（A）烃基的影响

（a）烷基结构对 S_N1 反应的影响　溴甲烷、溴乙烷、2-溴丙烷和 2-甲基-2-溴丙烷等化合物在极性较强的溶剂（甲酸溶液）中水解时，测得的这些反应按 S_N1 历程的相对速度有以下次序：

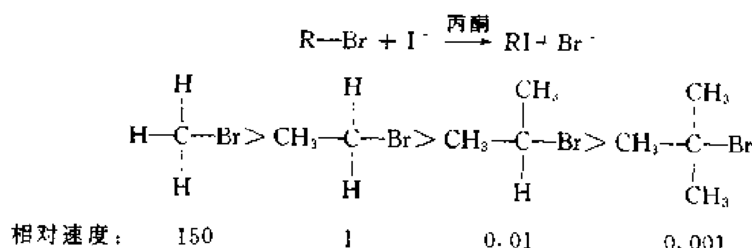


已知决定 S_N1 反应速度的一步是碳正离子的形成，碳正离子稳定性的次序如下所示。这个次序和不同烷基的卤烷 S_N1 历程的相对速度的次序是一致的，即都是叔＞仲＞伯＞甲基。



由此可以看出，随着反应中心的 α 碳原子上 CH_3(R)基的增加而有利于 C—Br 键的断裂，也即有利于 S_N1 历程中关键的一步，即碳正离子的生成。越是稳定的碳正离子，越容易生成。由于伯烷基离子的能量比叔烷基离子高很多（约 167.4kJ/mol），因此，有人认为甲基及伯烷基碳正离子在溶液中不能作为反应活性中间体生成，但也有些碳正离子，如 $CH_3\ddot{O}\overset{+}{C}H_2$、$C_6H_5-\overset{+}{C}H_2$，因它们都连有供电子性能的基团而使其稳定性提高，情况就不一样。

（b）烷基结构对 S_N2 反应的影响　如将上述四种卤烷——溴甲烷、溴乙烷、2-溴丙烷和 2-甲基-2-溴丙烷在极性较小的无水丙酮中与碘化钾反应，可生成相应的碘烷。实验证明，这些反应都是按照 S_N2 历程进行的，其相对速度次序为：



因而，按 S_N2 历程进行反应时，卤烷的活性次序一般是：CH_3X＞伯卤烷＞仲卤烷＞叔卤烷。这是因为在 S_N2 历程中，亲核试剂是从离去基团的背面进攻碳原子的，烷基的结构如能对亲核试剂的

接近起阻碍作用，反应速度就会相应减慢。α碳原子上的甲基能阻碍亲核试剂的接近，所以亲核试剂的进攻必然将提高过渡态的位能，也就是提高了反应的活化能而使反应速度降低。它们起反应时的过渡态可分别如图 9-4 所示：

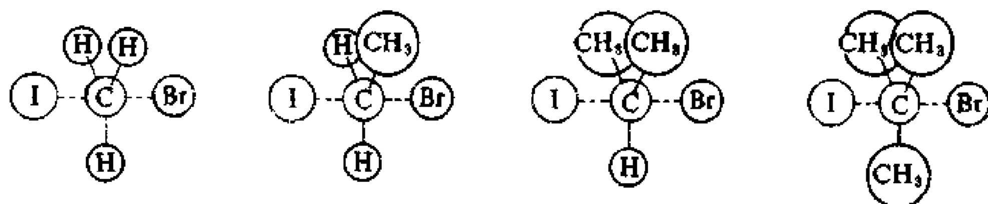
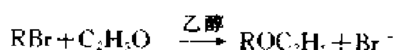


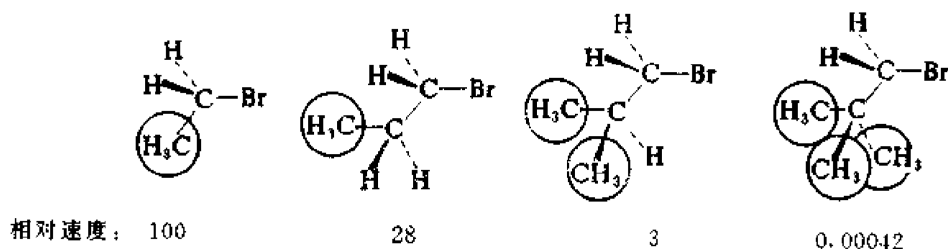
图 9-4 S_N2 反应中的立体效应

因此，从立体效应来说，随着α碳原子上烷基的增加，S_N2 反应速度将依次下降。另一方面，从电子效应来说，α碳原子上的氢被烷基取代后，α碳原子上的电子云密度将增加，也不利于亲核试剂对反应中心的接近。但一般认为这里立体效应的影响大于电子效应。因此，按 S_N2 历程进行的反应速度以 CH_3Br 为最快，伯卤烷次之，叔卤烷的反应速度几乎接近于零。

对于伯卤烷来说，β-碳原子上的氢被甲基(烷基)取代，也能阻碍亲核试剂的进攻。例如伯卤烷 RX 和 $C_2H_5O^-$ 在乙醇溶剂中(温度 55℃)按 S_N2 反应，生成醚的相对反应速度如下：

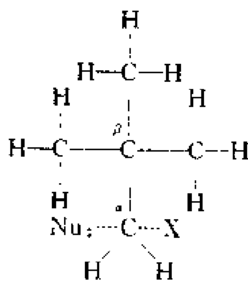


$$RBr + C_2H_5O^- \xrightarrow{\text{乙醇}} ROC_2H_5 + Br^-$$



相对速度： 100 28 3 0.00042

如果用电子效应来解释，甲基是一个弱推电子基，当甲基取代β-碳原子上的氢时，那么溴代新戊烷进行 S_N2 反应的速度应该比溴乙烷低得不多，而事实上却相差很大，这主要是β-碳原子上的三个甲基对亲核试剂的进攻起了空间阻碍作用。



由此可见，烃基结构中的空间效应对 S_N2 反应的速度影响甚大。

从上述讨论中可以看出，溴烷分子中的烷基结构对反应按照何种历程进行有很大的影响。叔溴烷易于失去Br^-而形成较稳定的碳正离子，所以它主要按S_N1历程进行亲核取代反应；而

伯溴烷则反之，主要按 S_N2 历程进行。仲溴烷则处于两者之间，反应可同时按 S_N1 和 S_N2 两种历程进行。在 CH_3Br、$(CH_3)_2CHBr$ 和 $(CH_3)_3CBr$ 这个系列中，水解历程是一个由 S_N2 转变为 S_N1 的过程。它们的水解速度可用图 9-5 表示。

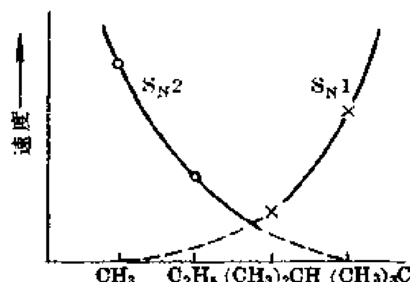


图 9-5　溴烷的烷基对水解速度的影响

在这里，需要指出的是，伯卤烷一般易发生 S_N2 反应，但如果控制适当的反应条件，亦会发生 S_N1 反应。例如，伯卤烷在银或汞离子存在下，这些离子能促使碳卤键的离解，形成碳正离子，使发生 S_N1 反应。



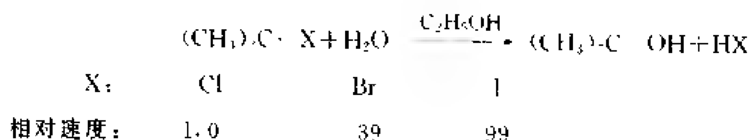
$$RX + Ag^+ \rightleftharpoons \overset{\delta+}{R}\cdots X\cdots\overset{\delta-}{Ag} \rightleftharpoons R^+ + AgX\downarrow$$

络合物

在有机分析鉴定中，用硝酸银的乙醇溶液与伯卤烷作用就属于 S_N1 反应。伯氯烷在室温时反应很慢，加热后才有 AgCl 沉淀产生就是一个例子。

反过来说，叔卤烷一般易发生 S_N1 反应，但如果控制适当的反应条件，亦会发生 S_N2 反应。例如，叔氯烷（或叔溴烷）与碘化钠的丙酮溶液反应，因为碘离子很容易进攻氯（或溴）的 α-碳原子，于是形成过渡态，使叔氯烷（或叔溴烷）发生 S_N2 反应。

(B) 卤素的影响　在进行亲核取代反应中，卤烷中的卤素是一个离去基团，它的离去倾向越大，取代反应就越容易进行，反应速度也越快。当卤烷分子的烷基结构相同而卤素原子不同时，卤烷的反应速度次序是 RI>RBr>RCl，因为无论在 S_N1 或 S_N2 中，都要求把 C—X 键拉长削弱，最后发生异裂。从 C—X 键的离解能和极化度大小来考虑，都可以得出符合上述次序的结论。实验证明也是如此。所以在卤素中，I^- 是最好的离去基团，Br^- 其次，Cl^- 的离去能力最弱。例如，$(CH_3)_3C-X$ 在 80% 乙醇中反应的相对速度为：



$$(CH_3)_3C-X + H_2O \xrightarrow{C_2H_5OH} (CH_3)_3C-OH + HX$$

X：	Cl	Br	I
相对速度：	1.0	39	99

一般来说，离去基团容易离去，使反应中易生成碳正离子中间体，该反应就有利于按 S_N1 历程进行。

卤离子或其他离去基团离去能力的大小次序与它们的共轭酸的强弱次序相同，也就是强酸的负离子（如 I^-、$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$ 等）是好的离去基团，易离去；弱酸的负离子（如 HO^-、

RO^-、NH_2^- 等）是差的离去基团，难离去。总之，离去基团的碱性越小越易离去。氢卤酸中酸性大小次序为：HI＞HBr＞HCl，卤素负离子离去能力的大小次序是：I^-＞Br^-＞Cl^-。

（C）亲核试剂的影响　在 S_N1 反应中，决定反应速度的是 RX 的离解，而与亲核试剂无关，因此试剂的亲核性和浓度的改变，对 S_N1 反应速度无明显的影响。但在 S_N2 反应中，由于亲核试剂参与了过渡态的形成，因此，亲核试剂的亲核能力和浓度将会直接影响反应速度。亲核试剂的浓度愈大，亲核试剂的亲核能力愈强，反应按 S_N2 历程进行的趋势就越大。

亲核试剂的亲核性一般与它的碱性、可极化度有关，现分述于下。

（a）试剂的亲核性与碱性有关　一般来讲，碱性强的亲核试剂其亲核能力也强，如碱性是 HO^-＞$H_2\ddot{O}$，亲核性也是 HO^-＞$H_2\ddot{O}$。亲核试剂通常是路易斯碱。但必须指出亲核性和碱性是两个不同的概念。亲核性是指试剂与碳原子亲核的能力，碱性是指试剂对质子结合的能力。当试剂的亲核原子相同时，它们的亲核性和碱性是一致的。例如：



$$C_2H_5O^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3CO_2^-$$

当试剂的亲核原子是周期表中同一周期的元素时，试剂的亲核性和碱性强弱次序也呈对应关系。



$$R_3C^- > R_2N^- > RO^- > F^-$$

当试剂的亲核原子是周期表中同一族元素时，情况较为复杂，这里不作深入讨论。一般来说，周期表中第三、第四周期元素的亲核力强，第二周期元素的碱性较强。

在质子溶剂中，一般常见的亲核试剂的亲核能力大概次序是：



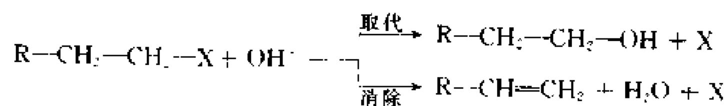
$$RS^- \approx ArS^- \approx CN^- > I^- > NH_3(RNH_2) > RO^- \approx HO^- > Br^- > PhO^- > Cl^- > H_2O > F^-$$

（b）试剂的亲核性与可极化度有关　原子半径大的原子，它的外层电子离原子核较远，易受外界电场影响而变形（即可极化度大），使其变得更易进攻带正电荷的碳原子。例如 I^- 的体积比 Cl^- 的体积大，所以亲核能力 I^-＞Cl^-。因此，一般认为碱性相近的亲核试剂，其可极化度大的则亲核能力强。

（D）溶剂的影响　溶剂极性的大小对反应历程的影响也很大。一般来说，介电常数大的极性溶剂有利于卤烷的离解，所以反应有利于按 S_N1 历程进行。

总之，影响亲核取代反应的因素很多，要确定一个反应的历程需要综合来考虑。

（6）消除反应历程　在进行饱和碳原子上的亲核取代反应时，除了生成取代产物外，常常还有烯烃生成。这是因为同时还有消除反应发生。例如：

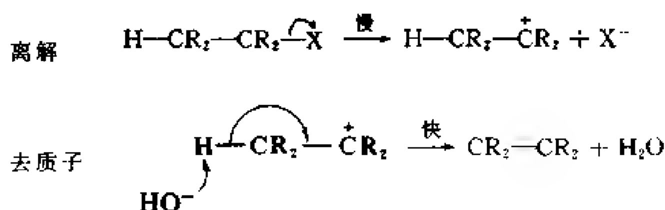


$$R-CH_2-CH_2-X + OH^- \begin{cases} \xrightarrow{\text{取代}} R-CH_2-CH_2-OH + X^- \\ \xrightarrow{\text{消除}} R-CH=CH_2 + H_2O + X^- \end{cases}$$

以上例子说明，消除反应常常伴随取代反应同时进行，而且是相互竞争着的。这是因为，这两种反应的反应历程有相似之处。反应进行中究竟哪种反应占优势，则要看反应物的分子结构和反应条件而定。消除反应也存在单分子消除反应和双分子消除反应两种不同的历程。

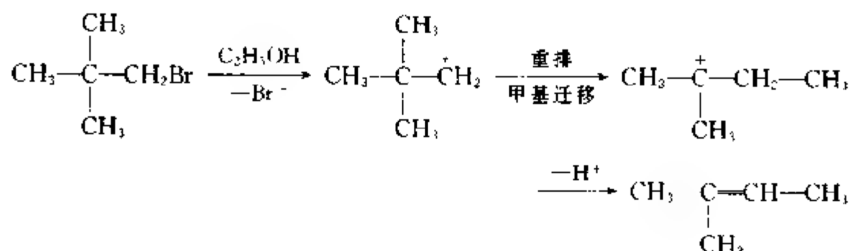
（A）单分子消除反应（E1）　和 S_N1 反应历程相似，单分子消除反应历程也是分两步进行的，第一步是卤烷分子在溶剂中先离解为碳正离子，第二步是在 β 碳原子上脱去一个质子，同时在 α

与β碳原子之间形成一个双键。反应过程如下式所示：



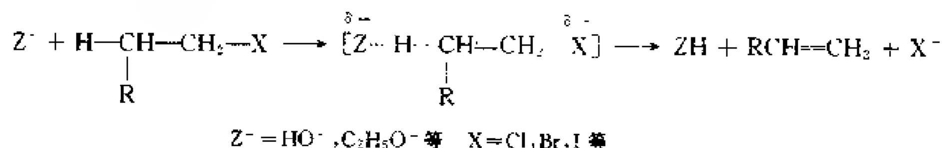
第一步反应速度慢，第二步反应速度快。第一步生成碳正离子是决定反应速度的一步，因为这一步中只有一种分子发生共价键的异裂，所以这样的反应历程称为单分子消除反应，以 E1 表示。整个 E1 的反应速度仅取决于卤烷的浓度，而与试剂(例如 OH^-)的浓度无关，因此 E1 和 S_N1 很相似。它们所不同的仅在第二步，E1 是 OH^- 进攻β碳上的氢原子，使氢原子以质子形式脱掉而形成双键；而 S_N1 则是 OH^- 直接与碳正离子相结合形成取代产物。因此它们常同时发生。至于如何衡量 E1 与 S_N1 何者占优势的问题，则主要看碳正离子在第二步反应中消除质子或与试剂结合的相对趋势而定。

此外，E1 或 S_N1 反应中生成的碳正离子还可以发生重排而转变为更稳定的碳正离子[见 6.5.1(4)(C)]，然后再消除质子(E1)或与亲核试剂作用(S_N1)。例如，新戊基溴和乙醇作用，主要消除产物是 2-甲基-2-丁烯。这是由于原先生成的新戊基碳正离子易于重排为较稳定的叔戊基碳正离子的缘故。



由于碳正离子的形成和发生重排反应有密切的关系，所以通常把重排反应作为 E1 或 S_N1 历程的标志。

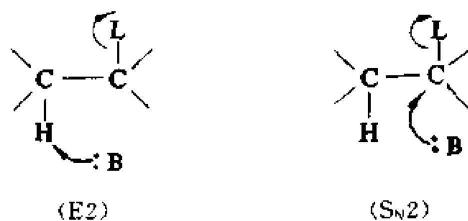
(B) 双分子消除反应(E2)　双分子消除反应是碱性的亲核试剂进攻卤烷分子中的β氢原子，使这个氢原子成为质子和试剂结合而脱去，同时，分子中的卤原子在溶剂作用下带着一对电子离去，在β碳原子与α碳原子之间就形成了双键。反应经过一个能量较高的过渡态。例如，伯卤烷在强碱作用下所发生的消除反应，主要是按双分子历程进行的，可用下式表示：



$Z^- = HO^-, C_2H_5O^-$ 等　$X = Cl, Br, I$ 等

上述反应是不分阶段的，新键的生成和旧键的破裂同时发生。反应速度与反应物浓度以及进攻试剂的浓度成正比，这说明反应是按双分子历程进行的，因此叫做双分子消除反应，以 E2 表示。E2 反应中形成的过渡态与 S_N2 很相似，其区别在于试剂在 E2 中进攻β氢原子，而在 S_N2 中则进攻

α 碳原子。



(E2)　　　　(S$_N$2)

:B 代表碱性试剂　L 代表离去基团

因此，E2 和 S$_N$2 反应往往也同时伴随发生。

(C) 影响消除反应的因素　消除反应常常与亲核取代反应同时发生并相互竞争。消除产物和取代产物的比例受反应物结构、试剂、温度、溶剂等多种因素的影响。对影响消除反应和取代反应的各种因素的研究，为有机合成提供了有效控制产物的依据，具有非常重要的意义。下面就此问题作初步的介绍。

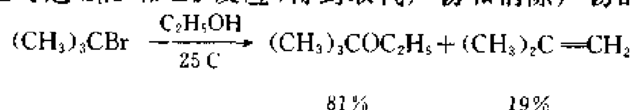
(a) 反应物结构的影响　消除反应和亲核取代反应均由同一试剂的进攻而引起，进攻 α 碳原子引起取代，进攻 β 氢原子就引起消除。没有支链的伯卤烷与强亲核试剂作用，主要起 S$_N$2 反应。如卤烷 α 碳原子上支链增加，对 α 碳原子进攻的空间位阻加大，则不利于 S$_N$2 而有利于 E2。β 碳原子上有支链的伯卤烷容易发生消除反应，因为 β 碳原子上的烃基会阻碍试剂从背面接近 α 碳原子而不利于 S$_N$2 的进行。例如，溴烷和乙醇钠在乙醇中反应，其取代产物和消除产物的百分比如下：

溴　　烷	温度/℃	S$_N$2 产物/%	E2 产物/%
CH_3CH_2Br	55	99	1
$(CH_3)_2CHBr$	25	19.7	80.3
$(CH_3)_3CBr$	25	<3	>97
$CH_3CH_2CH_2Br$	55	91	9
$(CH_3)_2CHCH_2Br$	55	40.4	59.6
C_6H_5—CH_2CH_2Br	55	4.4	94.6

叔卤烷在没有强碱存在时起 S$_N$1 和 E1 反应，得到取代产物和消除产物的混合物。

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow[25℃]{C_2H_5OH} \underset{81\%}{(CH_3)_3COC_2H_5} + \underset{19\%}{(CH_3)_2C{=}CH_2}$$

当 β 碳原子上烷基增加时，则对 E1 反应比 S$_N$1 反应更为有利。例如，下列叔卤烷在 25℃时与 80%乙醇作用，得到消除和取代产物的产率分别为：



叔卤烷	$CH_3C(CH_3)_2Cl$	$CH_3CH_2C(CH_3)_2Cl$	$(CH_3)_2CHC(CH_3)_2Cl$	$(CH_3)_2CHC(CH_3)(CH(CH_3)_2)Cl$
消除产物/%	16	34	62	78
取代产物/%	84	66	38	22

仲卤烷情况比较复杂，介乎两者之间，而 β 碳原子上有支链的仲卤烷更易生成消除产物。例如：

$$(CH_3)_2CHCHCH_3 + CH_3COONa \xrightarrow{CH_3COCH_3} (CH_3)_2CHCHCH_3$$

（第一个 CH 上连 Br；产物中相应位置连 $OCOCH_3$，11%）

$$+ (CH_3)_2C{=}CHCH_3 + (CH_3)_2CHCH{=}CH_2 \quad 89\%$$



卤代物的结构对消除和取代反应有如下的影响：

消除增加 →			
CH_3X	RCH_2X	R_2CHX	R_3CX
← 取代增加			



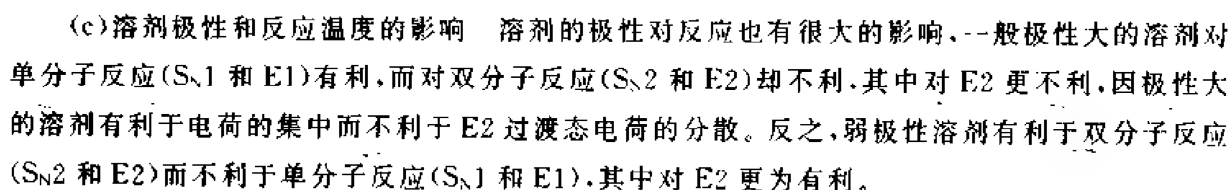
故常用叔卤烷制备烯烃，伯卤烷制备醇、醚等取代产物。

(b) 试剂的影响　亲核性强的试剂有利于取代反应，亲核性弱的试剂有利于消除反应。碱性强的试剂有利于消除反应，碱性弱的试剂有利于取代反应。以下负离子都是亲核试剂，其碱性大小次序为：$NH_2^- > RO^- > HO^- > CH_3COO^- > I^-$。例如，当伯或仲卤烷用 NaOH 水解时，往往得到取代和消除两种产物，因为 OH^- 既是亲核试剂又是强碱。而当卤烷与 KOH 的醇溶液作用时，由于试剂为碱性更强的烷氧负离子(RO^-)，故主要产物为烯烃。如果试剂碱性加强或碱的浓度增加，消除产物的量也相应增加。

对单分子反应(E1 和 S_N1)来说，它们的速度与试剂的浓度无关，而双分子反应(E2 和 S_N2)的速度则因试剂浓度的降低而减小。因此，降低试剂的浓度，将有利于单分子反应的进行；反之，增加试剂的浓度，则有利于双分子反应的进行。例如叔卤烷，如增加碱的浓度就会增加消除产物，因为强碱容易进攻叔卤烷的 β 氢原子，使反应有利于按 E2 历程进行。

$$(CH_3)_3C{-}Br + NaOH \xrightarrow[55^\circ C]{C_2H_5OH} CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2 + (CH_3)_3C{-}OC_2H_5$$

OH^- 浓度/mol·L^{-1}	消除产物/%	取代产物/%
0	28(E1)	72
0.05	31(E1+E2)	66
2.00	93(E2)	7



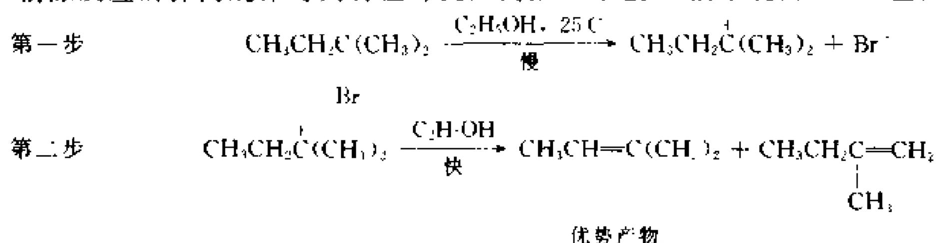
(c) 溶剂极性和反应温度的影响　溶剂的极性对反应也有很大的影响，一般极性大的溶剂对单分子反应(S_N1 和 E1)有利，而对双分子反应(S_N2 和 E2)却不利，其中对 E2 更不利，因极性大的溶剂有利于电荷的集中而不利于 E2 过渡态电荷的分散。反之，弱极性溶剂有利于双分子反应(S_N2 和 E2)而不利于单分子反应(S_N1 和 E1)，其中对 E2 更为有利。

由于消除反应的过渡态需要拉长 C—H 键，所以消除反应的活化能要比取代反应大，因此升高反应温度往往可提高消除产物的比例。

(D) 消除反应的方向　当分子中含有两个 β 碳原子的卤烷进行消除反应时，如果每个 β 碳原子上都连有氢原子，则消除反应往往可以在不同的方向进行，生成的产物可能不止一种。如果只生成某一种产物，这个反应就叫做定向反应；如果生成几种可能的产物，但其中一种占显

著优势，这个反应就叫做择向反应；如果产物近于平均分布，这个反应就叫做非定向反应。

消除反应的择向规律与其历程有关。例如2甲基-2-溴丁烷的E1反应：



上述第一步是决定反应速度的步骤，第二步是决定产物组成的步骤。第二步中生成消除产物的过渡态的能量与这个烯烃产物的稳定性有关。实验证明，双键上烷基多的烯烃稳定性大，能量低，相应地达到过渡态所需的活化能较小，因此反应速度快，产物所占比例也较多，其择向符合查依采夫规则。如图9-6所示。

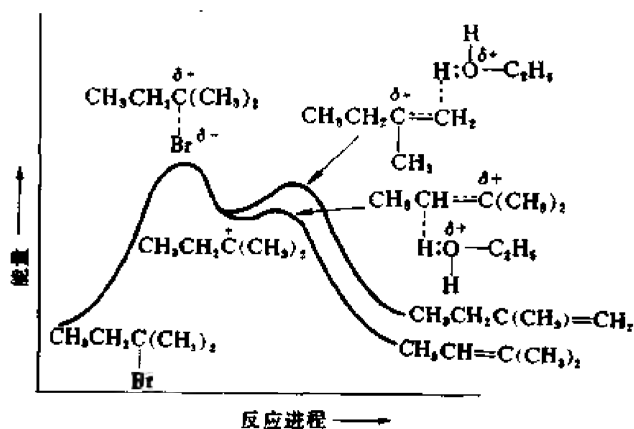


图9-6　E1反应的能量曲线

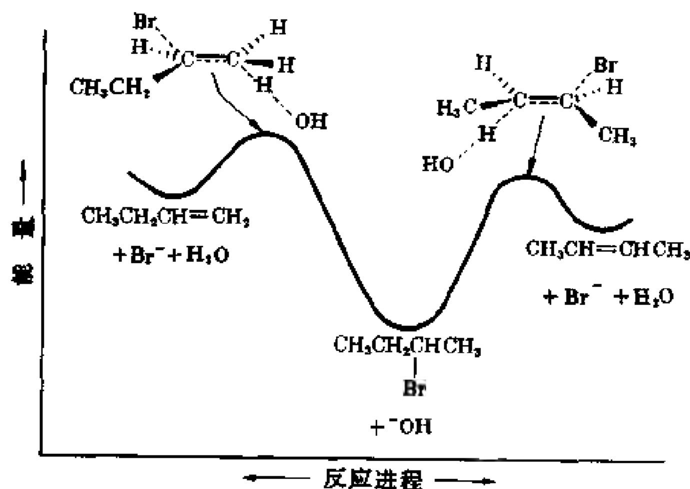


图9-7　E2反应的能量曲线

在 E2 反应中，它的择向与其过渡态有关。例如 2-溴丁烷与乙醇钾的 E2 反应：

$$\underset{\substack{| \\ H}}{CH_3-CH}-\underset{\substack{| \\ Br}}{CH}-\underset{\substack{| \\ H}}{CH_2} \xrightarrow{KOC_2H_5} \underbrace{\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C=C & \\ H & & CH_3 \end{matrix}}_{4} + \underset{1}{CH_3CH_2CH=CH_2}$$

4 : 1

2-溴丁烷在消除卤化氢时，由于 ^-OH 进攻 β 氢原子位置不同，生成过渡态和能量变化亦不同。其 E2 反应的能量曲线见图 9-7。

在 E2 反应中，过渡态已有部分双键的性质。烯烃的稳定性反映在过渡态的能量上，生成烯烃的稳定性大，则其过渡态的能量也低，反应所需的活化能小，反应速度快，在产物中所占的比例也多。因此符合查依采夫规则。

上述消除产物 1-丁烯和 2-丁烯的比例也可从超共轭效应来理解。

$$CH_3-\underset{\substack{| \\ H}}{\overset{\substack{H \\ |}}{C}}-CH=CH_2 \qquad H-\underset{\substack{| \\ H}}{\overset{\substack{H \\ |}}{C}}-\overset{\substack{H \\ |}}{C}=\overset{\substack{H \\ |}}{C}-\underset{\substack{| \\ H}}{\overset{\substack{H \\ |}}{C}}-H$$

在 2-丁烯中，有六个 C—H 键与双键发生超共轭效应；而在 1-丁烯中，仅有两个 C—H 键与双键发生超共轭效应。从超共轭效应的大小，可以估计产物的稳定性—— 2-丁烯比 1-丁烯稳定。

9.2 卤代烯烃

卤代烯烃分子中含有双键和卤原子。由于碳链骨架的不同以及双键和卤原子的位置不同，都可以产生异构体，所以卤代烯烃异构体的数目要比相应的卤烷多。

9.2.1 卤代烯烃的分类和命名

卤代烯烃分子中卤原子和双键所处的相对位置不同时，相互影响也不同，从而使卤原子的活泼性也有显著的差别。通常根据它们的相对位置可把常见的一元卤代烯烃分为三类：

(1) 卤原子直接与双键碳原子相连的卤代烯烃　通式为 $RCH=CH-X$，如 $CH_2=CHCl$，称为乙烯型卤代烃。这类化合物的卤原子很不活泼，在一般条件下不发生取代反应。

(2) 卤原子与双键相隔一个饱和碳原子的卤代烯烃　通式为 $RCH=CHCH_2X$，如 $CH_2=CHCH_2Cl$，称为烯丙型卤代烃。这类化合物的卤原子很活泼，很容易进行亲核取代反应。

(3) 卤原子与双键相隔两个或多个饱和碳原子的卤代烯烃　通式为 $RCH=CH(CH_2)_nX$，$n\geqslant2$，如 $CH_2=CHCH_2CH_2Cl$，称为孤立型卤代烯烃。这类化合物的卤原子活泼性基本上和卤烷中的卤原子相同。

卤代烯烃通常用系统命名法命名，即以烯烃为主链，卤素作为取代基，称作卤代某烯。例如：

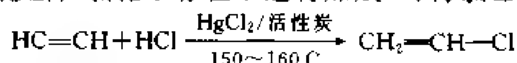
$$\underset{\text{3-溴-1-丙烯（或烯丙基溴）}}{CH_2=CH-CH_2Br} \qquad \underset{\text{2-乙基-4-氯-1-丁烯}}{CH_2=\overset{\substack{C_2H_5 \\ |}}{C}-CH_2-CH_2Cl}$$

9.2.2 双键位置对卤原子活泼性的影响

从化学性质上看，卤代烯烃分子中含有两个官能团，即双键和卤素，因此它们同时具有烯烃和卤烃的性质。但由于双键对卤原子有一定的影响，尤其对于乙烯型和烯丙型两类卤代烃中卤原子的活泼性有很大影响，所以，下面将分别以氯乙烯和3-氯-1-丙烯为例进行讨论。

(1) 氯乙烯

(A) 制法　乙炔与氯化氢在氯化汞存在下进行加成，可得氯乙烯(见4.4.2)。



$$HC\equiv CH+HCl \xrightarrow[150\sim160^\circ C]{HgCl_2/活性炭} CH_2{=}CH{-}Cl$$

这是工业上利用乙炔为原料制造氯乙烯的方法。但自从石油化工发展之后，工业上乙烯来源丰富，且成本较低，因此近年来工业上氯乙烯大多改用以乙烯为原料的氧氯化法制造。这个方法往往与氯碱工业相配合，利用食盐电解所得的氯气与乙烯加成，先得二氯乙烷，然后在加热下(约400℃)消除一分子HCl而得氯乙烯。

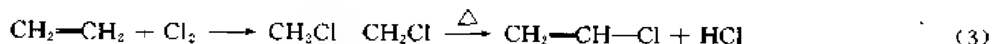


$$CH_2{=}CH_2+Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow{\triangle} CH_2{=}CH{-}Cl+HCl \qquad (1)$$

乙烯再和副产的HCl和空气(或氧气)混合，在催化剂存在和加热下，又发生如下反应：

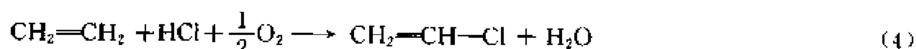


$$2HCl+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Cl_2+H_2O \qquad (2)$$



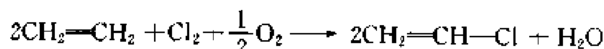
$$CH_2{=}CH_2+Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl\ \ CH_2Cl \xrightarrow{\triangle} CH_2{=}CH{-}Cl+HCl \qquad (3)$$

(2)式和(3)式相加，则利用副产HCl的反应可表示为：



$$CH_2{=}CH_2+HCl+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}Cl+H_2O \qquad (4)$$

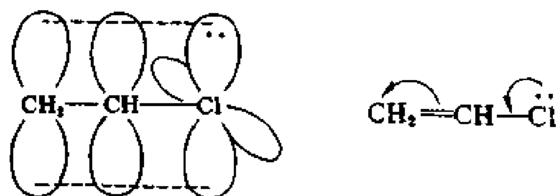
而总的氧氯化法的反应[(1)式和(4)式相加]可以表示为：



$$2CH_2{=}CH_2+Cl_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CH_2{=}CH{-}Cl+H_2O$$

(B) 性质和结构　氯乙烯是无色气体，沸点－13.4℃。在一般条件下，氯乙烯分子中的氯原子不能被羟基、氨基或氰基所取代，就是在一般加热情况下，也不和硝酸银的乙醇溶液反应。也不能与镁和乙醚生成格利雅试剂，它与卤化氢进行加成时速度较一般烯烃慢，脱去卤化氢也比较困难。以上这些特性都是氯乙烯分子中双键和氯原子相互影响的结果。

在氯乙烯分子中，氯原子的价电子分布为$3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$，其中一个未成对电子(假定为$3p_z^1$)和碳原子的$sp^2$杂化电子组成C—Cl键($\sigma$键)。C—Cl$\sigma$键可以旋转到一定方向而使$3p^2$电子($3p_x^2$或$3p_y^2$)所处的$p$轨道与C═C键的$2p$轨道相互平行而发生交盖，形成了共轭体系。由未共用电子的p轨道和π轨道共同组成的共轭体系，称为p,π共轭体系。氯乙烯分子中的共轭体系共有四个p电子，其中两个p电子分别来自两个碳原子，另外两个则来自氯原子，这种p电子数目超过原子数目的共轭体系叫做多电子共轭体系。氯乙烯分子中的p,π共轭可表示为：

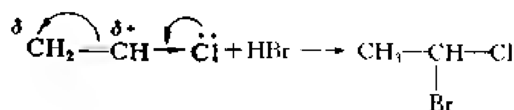


由于 p,π 共轭的结果，电子云分布趋向平均化，因此 C—Cl 键的偶极矩将减小，氯的一对未共用电子对已不再为氯原子所独占，它们都离域而为整个共轭体系所共有，这就使 C—Cl 键的电子云密度相应增加，键长缩短。

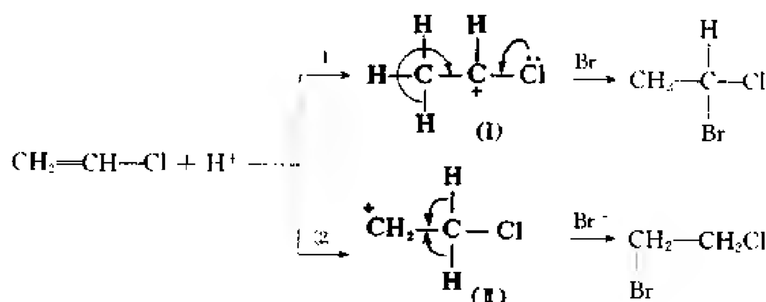
	偶极矩	键长		键长	
CH_3CH_2Cl	2.05 D	C—Cl	0.178 nm		
$CH_2=CHCl$	1.45 D	C—Cl	0.172 nm	C=C	0.138 nm
$CH_2=CH_2$				C=C	0.134 nm

这也意味着 C—Cl 之间结合得更为紧密，致使氯原子的活泼性降低，不容易发生一般的取代反应。与此同时，C=C 双键上的 π 电子云也不再局限在原来的范围，而是离域扩展到整个共轭体系，也相应地减弱了碳碳之间的电子云密度，使 C=C 之间的键长增长。

氯乙烯的亲电加成反应符合马尔科夫尼科夫规律。



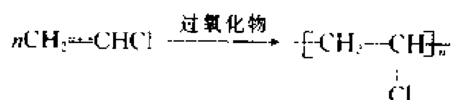
从反应过程中所生成的活性中间体稳定性，也可说明这一点。例如氯乙烯的亲电加成按质子加成的不同位置可能有以下两种方式：



比较中间体（Ⅰ）和（Ⅱ），显然（Ⅰ）的正电荷更为分散，因此（Ⅰ）较（Ⅱ）稳定。加成按①方式进行，其产物符合马尔科夫尼科夫规律。但加成速度比较慢，可能是由于氯的强电负性（诱导效应）使原双键处的电子云密度有所降低，反应时过渡态的活化能较高的缘故。

从氯乙烯 C—Cl 键的键长可以看出它具有部分双键的性质，它的键能也高，所以也不易发生亲核取代反应。

氯乙烯在少量过氧化物存在下，能聚合生成白色粉状固体高聚物，称为聚氯乙烯，简称 PVC[1]

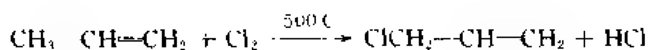


聚氯乙烯具有化学性质稳定，耐酸，耐碱，不易燃烧，不受空气氧化，不溶于一般溶剂等优良性能，常用来制造塑料制品、合成纤维、薄膜、管材及其他类似物，其溶液可做喷漆，在工业上有着

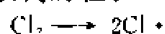
[1] polyvinyl chloride 的缩写。

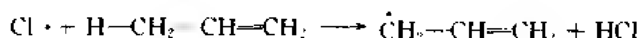
广泛的应用。

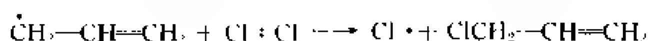
(2) 3-氯-1-丙烯(烯丙基氯) 丙烯在高温气相下与氯作用，是工业上制取3-氯-1-丙烯的主要方法(见3.6.8)。



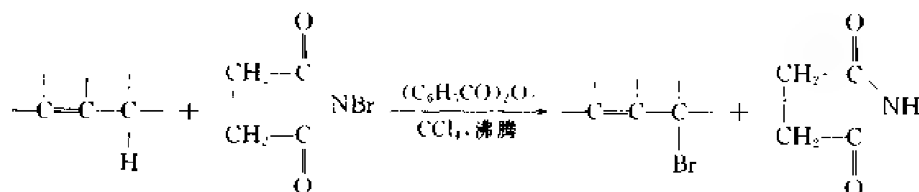
反应为一自由基取代历程：







在实验室中，对烯丙基型化合物进行α-溴代反应，经常用N-溴代丁二酰亚胺(NBS)为溴化剂，在四氯化碳溶剂及过氧化苯甲酰存在下进行。



溴优先取代α碳上的氢原子，选择性很好。这个反应也是自由基反应。

丙烯所以容易发生α-氯代或α-溴代，是因为反应中可以产生比较稳定的中间体——烯丙基自由基。这个自由基的一个未成对电子是在sp^2杂化碳原子的p轨道上，该p轨道能与双键上的π轨道交盖而离域(共轭效应)，从而使能量降低，如图9-8所示。也可用共振结构式表示烯丙基自由基的稳定性，和苯的情况相似，它主要是由两个结构相似的共振结构式参与组成。

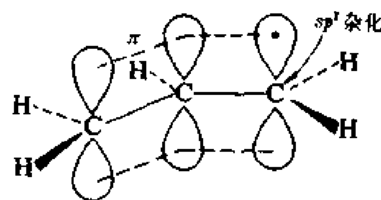
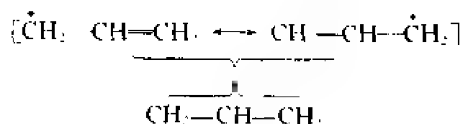


图9-8 烯丙基自由基p轨道的交盖



所以丙烯分子中的α氢原子易于通过自由基取代反应而呈现出它的活泼性。

烯丙基氯中的氯原子非常活泼，很容易发生取代反应，一般比叔卤烷中的卤原子活性还要大。例如在室温下，即可和硝酸银的乙醇溶液发生S_N1反应，可很快看到氯化银沉淀。从卤化银沉淀生成的快慢，可以测得卤烃的活性次序。

对S_N1来说，烯丙基氯的这种活泼性是因为氯离解后可以生成稳定的烯丙基碳正离子。这个碳正离子的带正电的碳原子是sp^2杂化的，它的一个缺电子的空p轨道和相邻的碳碳双键的π键发生交盖，使π电子云离域(形成缺电子共轭体系)，因此正电荷得到分散，使这个碳正离子趋于稳定。如图9-9所示(参见4.8.1)。也可用共振结构式表示(见下页)。由此可见，烯丙基氯比较容易离解产生烯丙基碳正离子和氯负离子，故有利于S_N1反应的进行。

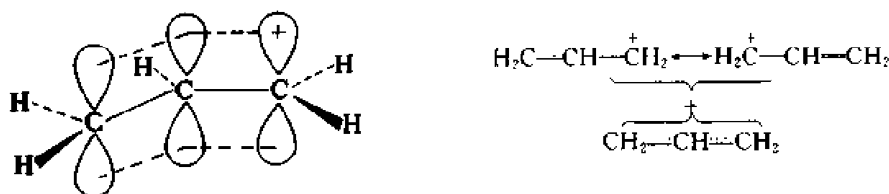
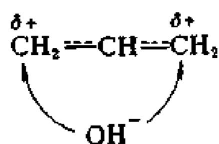
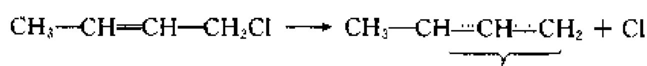


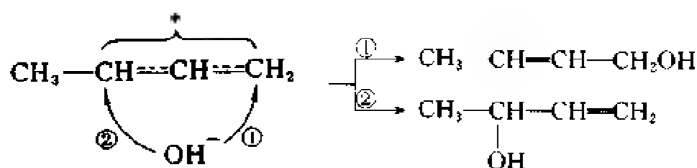
图 9-9 烯丙基碳正离子空 p 轨道及其交盖

从烯丙基碳正离子的电子云分布来看，两端碳上都带有部分正电荷，当它遇到亲核试剂如 OH^- 时，有两种可能的进攻位置，但产物并无区别(都是烯丙醇)。

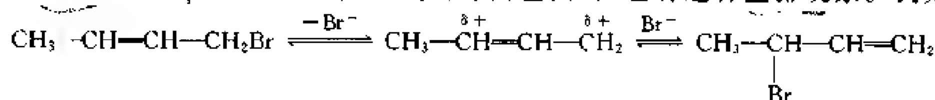


其他烯丙型的卤代烯烃，如 2-丁烯基氯，水解后就得到两种产物，似乎发生了—OH 基团转移位置的分子重排，但实际是下式所示的 S_N1 反应过程。





这种现象称为烯丙位重排。在单独加热取代的烯丙基卤时，也有这种重排现象。例如：



一般认为烯丙基氯无论对 S_N1 或 S_N2 历程来说，它都是活泼的。为什么它对 S_N2 历程也活泼？是因为它的过渡态也比较稳定。在过渡态时，它已有了初步的共轭体系结构，使过渡态的负电荷得到分散，所以比较稳定，可以用图 9-10 表示这种情况。

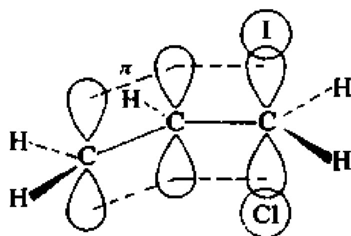
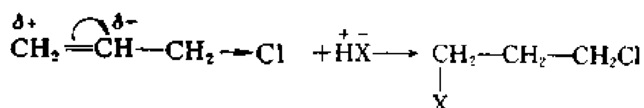


图 9-10 烯丙基氯进行 S_N2 反应时的过渡态

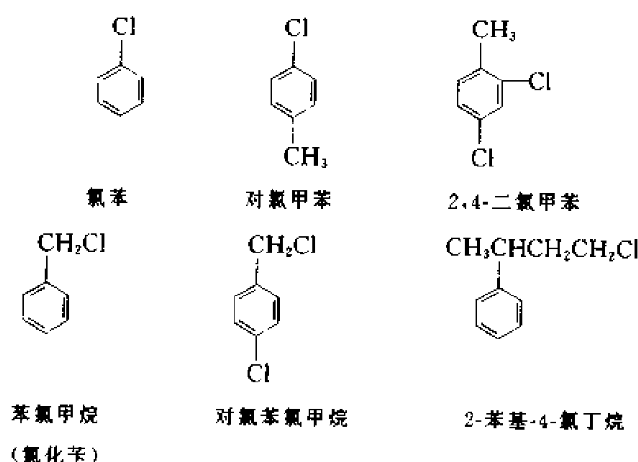
烯丙基氯与 HX 加成时，由于双键受卤原子的诱导作用，负性基团主要加在 1 位上：



3-氯-1-丙烯沸点为45℃，在工业上用它合成烯丙醇、甘油和环氧氯丙烷等，是有机合成的重要原料。

9.3 卤代芳烃

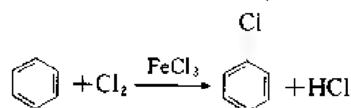
卤代芳烃可分为两类：一类是由卤素取代芳烃侧链上的氢而生成的，例如 C_6H_5—CH_2Cl；另一类是由卤素取代芳环上的氢而生成的，例如 C_6H_5—Cl。它们的命名，前者以烷烃为母体，卤素和芳基都作为取代基；后者以芳烃为母体，卤素作为取代基。例如：



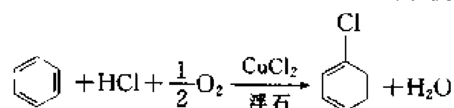
下面以氯苯和苯氯甲烷为例分别讨论。

9.3.1 氯苯

氯苯为无色液体，沸点132℃，可由苯直接氯化来制得。



工业上也可将苯蒸气、空气及氯化氢通过氯化铜催化剂(浮石为载体)来制造。

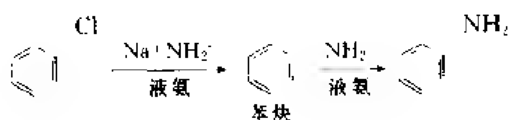


氯苯可用作溶剂和有机合成原料，也是某些农药、药物和染料中间体的原料。

氯苯分子中的氯原子和氯乙烯分子中的氯原子的地位很相似，氯原子是直接与苯环上的 sp^2 杂化碳原子相连的，因此，它也是不活泼的。

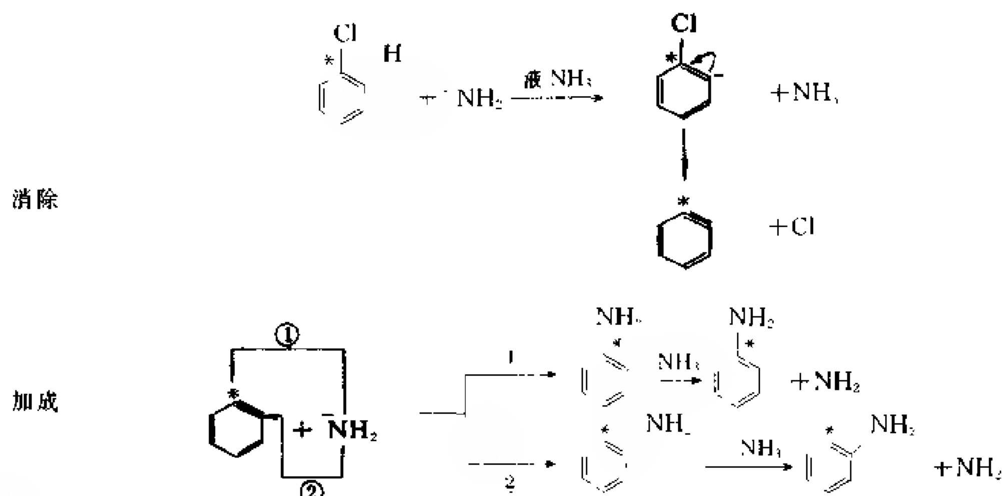


氯苯在一般条件下不能进行亲核取代反应，除非用非常强的碱，例如在液氨中，用氨基钠与氯苯作用可以生成苯胺。但这个反应不是一个简单的取代反应。实际上这个反应有两个阶段：先消除再加成。



中间体称为苯炔(或脱氢苯)。

用同位素碳-14 示踪研究表明,氯苯与氨基钠在液氨中反应可得两种苯胺,一种是 $-NH_2$ 连在 ^{14}C 上,一种是 $-NH_2$ 连在 ^{14}C 的邻位,且这两种苯胺是几乎等量的。其解释为:



由于氨基钠是一种强碱,它能与氯原子邻位上的质子结合成氨分子,使氯苯分子转变为氯苯负离子;后者脱去 Cl^- 形成苯炔,然后氨分子再与苯炔进行加成生成苯胺。因为加成可按两种方式进行,且其机会相等,所以产生两种等量的苯胺。如果卤素两边的邻位碳原子上都有甲基,则不起反应。这说明了卤苯的取代反应是通过生成活性中间体苯炔的先消除后加成历程。

苯炔是一个高度不稳定的活性中间体。对它的结构尚有争论,一般认为:苯炔中的炔键是由两个碳原子的 sp^2 杂化轨道所组成,其第二键并非由相互平行的 p 轨道交盖形成,而是由两个不平行的 sp^2 杂化轨道交盖而成,且处在芳环的平面上,因此交盖程度较小,有较大的张力,它不像乙炔分子中的炔键那样是通过 p 轨道交盖形成的,因而也远远不如乙炔中的炔键稳定。如图 9-11 所示:

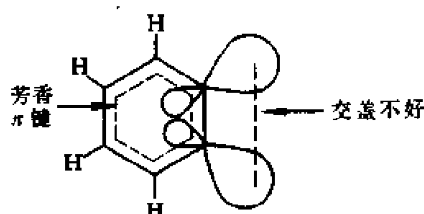


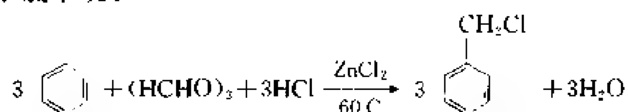
图 9-11 苯炔的结构

9.3.2 苯氯甲烷

苯氯甲烷又称氯化苄或苄氯。它是一种催泪性的液体,沸点 179℃,不溶于水。工业上制备苯氯甲烷是在日光或较高温度下通氯气于沸腾的甲苯中,到质量增加达理论量为止;也可以从苯的氯甲基化来制取。实验室中可通过甲苯与 NBS 反应合成苯溴甲烷。

芳烃与甲醛及氯化氢在无水氯化锌存在下发生反应,芳环上的氢原子能被氯甲基($-CH_2Cl$)取代,所以此反应叫做氯甲基化反应。在实际操作中,可用三聚甲醛代替甲醛。例

如，苯经氯甲基化生成苯氯甲烷。



催化剂最常用的为氯化锌，此外还可用氯化铝、氯化锡、硫酸以及醋酸等。

苯氯甲烷容易水解为苯甲醇，是工业上制备苯甲醇的方法之一。苯氯甲烷在有机合成上常用作苯甲基化剂。

苯氯甲烷分子中的氯原子和烯丙基氯分子中的氯原子的地位很相似，因此具有较大的活泼性，S_N1 和 S_N2 反应都易于进行。苯氯甲烷可有水解、醇解、氨解等反应；在室温下，和硝酸银的乙醇溶液作用立刻出现氯化银沉淀；和镁在无水乙醚存在下，容易生成格利雅试剂。在进行 S_N1 反应时，苯氯甲烷易于离解成较稳定的苄基碳正离子。这时亚甲基上的正碳原子是 sp^2 杂化的，它的空 p 轨道与苯环上的 π 轨道发生交盖，造成电子的离域，使正电荷得到分散，因而这个离子趋于稳定。如图 9-12 所示。

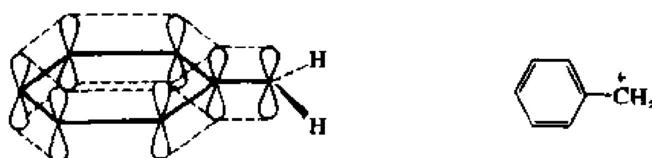
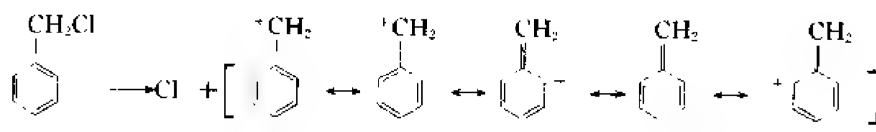


图 9-12　苄基碳正离子 p 轨道的交盖

苄基碳正离子的稳定性也可以用下列共振结构式来表示。共振结构式表示了正电荷的分散性。



甲苯侧链氯化和丙烯的情况相似，由于超共轭效应，使甲苯的甲基上的 C—H 键的键离解能降低(355.6kJ/mol)，比较容易断裂。氯分子在光作用下变成氯自由基，该自由基夺取了甲苯的甲基上的一个氢原子产生中间体——苄基自由基。而苄基自由基中亚甲基上的未成对电子所在的 p 轨道可与苯环上的 π 轨道共轭(如图 9-13 所示)，形成电子离域而变得比较稳定，这也就是甲苯的甲基上的氢原子易于被氯化的原因。

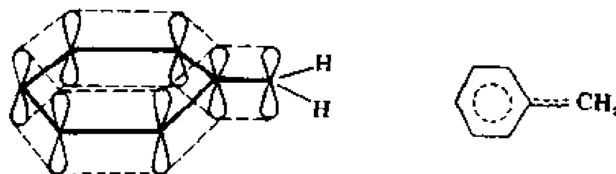
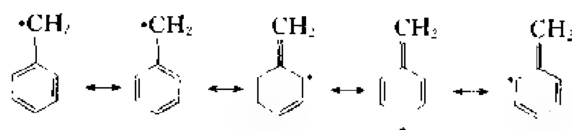


图 9-13　苄基自由基 p 轨道的交盖

苄基自由基可以用以下的共振结构式的叠加来表示，未成对电子可以离域分散到环上的碳原子上：



9.4 多卤代烃

多卤代烃通常分为两类：一类是两个或两个以上的卤原子分别连在不同的碳原子上，例如 $ClCH_2CH_2Cl$、$CH_3—CH(Br)—CH_2Cl$ 等，它们的性质和卤烷相似；另一类是多个卤原子连在同一碳原子上，其性质比较特殊，例如 $CHCl_3$、CCl_4 等。

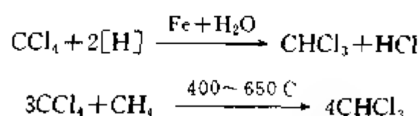
一般地说，一卤代烃中多引入一个卤原子，它的 C—X 键的活性就明显地降低。以水解反应为例，氯原子的活泼性有如下次序：$CH_3Cl>CH_2Cl_2>CHCl_3>CCl_4$，这可能是由于卤素吸电子的相互影响，使 C—X 键极性减小，因而变得稳定。

$CHCl_3$ 和 CCl_4 在通常情况下和硝酸银的醇溶液不能产生氯化银沉淀。这一方面可能是由于多个氯原子挤在同一碳原子上，增加了空间位阻，使得亲核试剂进攻碳原子变得困难；另一方面由于 C—X 键的极性影响，可以作为向量而相互抵消，因此化学性质显得不活泼。它们的偶极矩数据也能说明这一点。

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
偶极矩 μ	1.85D	1.57D	1.05D	0

9.4.1 三氯甲烷

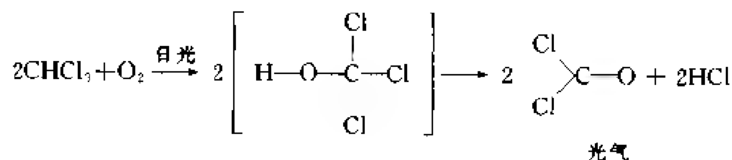
三氯甲烷俗称氯仿，它是一种无色而有甜味的液体，沸点 61.2℃，d_4^{20}1.482，不能燃烧，也不溶于水，是一个良好的不燃性溶剂，能溶解油脂、蜡、有机玻璃和橡胶等，常用来提取中草药有效成分和精制抗菌素，还广泛用作合成原料。三氯甲烷具有麻醉作用。它可从甲烷氯化得到，也可从四氯化碳还原制得：



$$CCl_4+2[H]\xrightarrow{Fe+H_2O}CHCl_3+HCl$$

$$3CCl_4+CH_4\xrightarrow{400\sim650℃}4CHCl_3$$

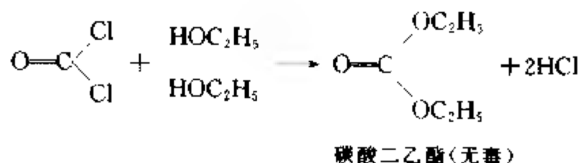
氯仿中由于三个氯原子的强吸电子效应，使它的 C—H 键变得活泼起来，容易在光的作用下被空气中的氧所氧化并分解生成毒性很强的光气。



$$2CHCl_3+O_2\xrightarrow{日光}2\left[H—O—CCl_3\right]\longrightarrow 2\ Cl_2C=O+2HCl$$

光气

因此氯仿要保存在棕色瓶中，装满到瓶口加以封闭，以防止和空气接触。通常还可加入 1%乙醇以破坏可能生成的光气。



$$O=CCl_2+2HOC_2H_5\longrightarrow O=C(OC_2H_5)_2+2HCl$$

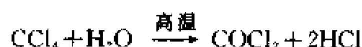
碳酸二乙酯（无毒）

此外，工业上还可用乙醇或乙醛与次氯酸盐作用来合成氯仿[见 11.4.2(3)]。

9.4.2 四氯化碳

四氯化碳为无色液体，沸点 26.8℃，d_4^{20} 1.5940，有特殊的气味。四氯化碳不能燃烧，受热易挥发，其蒸气比空气重，不导电，因此它的蒸气可把燃烧物体覆盖，使之与空气隔绝而达到灭火的效果。适用于扑灭油类的燃烧和电源附近的火灾，是一种常用的灭火剂。

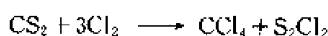
四氯化碳在 500℃以上高温时，能发生水解而有少量光气生成，故灭火时要注意空气流通，以防中毒。



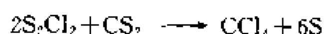
$$CCl_4+H_2O \xrightarrow{\text{高温}} COCl_2+2HCl$$

四氯化碳主要用作合成原料和溶剂，能溶解脂肪、油漆、树脂、橡胶等物质，又常用作干洗剂，因其不燃，使用比较安全。四氯化碳有一定毒性，能损害肝脏，宜加注意。

四氯化碳是甲烷氯化的最终产物，工业上用甲烷与氯混合(1∶4)，在 440℃作用制备四氯化碳，产量可达 96%。此外，它也可由氯与二硫化碳在 $AlCl_3$、$FeCl_3$ 或 $SbCl_5$ 存在下作用制得。



$$CS_2+3Cl_2 \longrightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$



$$2S_2Cl_2+CS_2 \longrightarrow CCl_4+6S$$

9.4.3　多氟代烃

如果用烃直接氟化制备氟代烃，反应异常剧烈，放出大量的热，而使碳碳键断裂。虽可使用氮气稀释等方法来缓和反应，但直接氟化得到的产物非常复杂。因此氟代烷或多氟代烷常用卤烷和无机氟化物进行置换反应而得。常用的无机氟化物有 SbF_3、HF、CoF_3 等。这里只介绍两个工业上重要的氟化物。

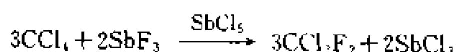
(1) 二氟二氯甲烷　二氟二氯甲烷在工业上可由四氯化碳和干燥的氟化氢在五氯化锑或三氯化铁作用下制得：



$$CCl_4+HF \longrightarrow CCl_3F+CCl_2F_2+CClF_3$$

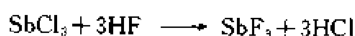
	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$
沸点/℃	23.7	−29.8	−81.1
产率/%($SbCl_5$，110℃，3MPa)	9	90	0.5
产率/%($FeCl_3$，300℃)	20	75	

另外，也可在五氯化锑催化下，由四氯化碳和三氟化锑作用制得。



$$3CCl_4+2SbF_3 \xrightarrow{SbCl_5} 3CCl_2F_2+2SbCl_3$$

生成的三氯化锑与氟化氢作用，重新生成三氟化锑可供连续使用。



$$SbCl_3+3HF \longrightarrow SbF_3+3HCl$$

二氟二氯甲烷是无色、无臭、无毒、无腐蚀性、化学性质稳定的气体，沸点为−29.8℃，易压缩成不燃性液体。解除压力后又立刻气化，同时吸收大量的热，因此广泛地用作致冷剂、喷雾剂、灭火剂等。它的商品名叫"氟里昂-12"或 F_{12}。

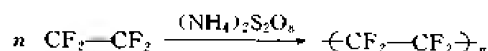
氟里昂(Freon)原为杜邦公司生产的专用商品名称，但现在已经成为通用名称，它们实际上是一些氟氯烷的总称(文献资料上现在也常用 CFC 代替 Freon)。许多氟氯烷都有良好的致冷性质，但又各有不同的特性。商业上，不同的氟里昂常用不同的数字来代表它的结构，即用 F_{xyz} 代号表示。其中 F 表示它是一个氟代烃，F 右下角的数字，个位数代表分子中的氟原子数，十位数代表氢原子数加一，百位数代表分子中碳原子数减一(在 CCl_2F_2

的情况下，这个数字为0，因此省去不写）。例如：

	CCl_2F_2	$ClF_2C—CF_2Cl$	$CFCl_2CF_2Cl$	CCl_3F	$CHClF_2$
简称	F_{12}	F_{114}	F_{113}	F_{11}	F_{22}

由于氟里昂性质极为稳定，在大气中可长期不发生化学反应，但在大气高空积聚后，可通过一系列光化学降解反应，产生氯自由基而破坏高空的臭氧层。高空臭氧层具有保护地球免受宇宙强烈紫外光侵害的作用。臭氧层如被破坏而产生所谓“空洞”，将丧失原来的保护作用，而使地球气候以及整个环境发生巨大变化。因此我国以及许多工业发达国家正在研究F_{12}的代用品，其中许多仍是氟代烷，但分子中不含或少含氯原子，例如CF_3CH_2F等。工业发达国家在联合国有关组织主持下已有协议，在未有完全适宜的二氟二氯甲烷(F_{12})代用品生产之前，对F_{12}的生产和使用数量要加以一定限制。

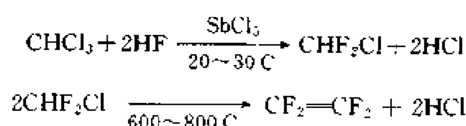
（2）**四氟乙烯** 四氟乙烯在常温下为无色气体，沸点−76.3℃，不溶于水，可溶于有机溶剂。在过硫酸铵引发下，可聚合成聚四氟乙烯。



$$n\ CF_2=CF_2 \xrightarrow{(NH_4)_2S_2O_8} {-\!\!\left[CF_2-CF_2\right]\!\!-}_n$$

聚四氟乙烯的相对分子质量可达50～200万，有优越的耐热和耐寒性能，可在−100～+300℃温度范围内使用，化学稳定性超过一切塑料，与浓硫酸、浓碱、元素氟和“王水”等都不起反应，机械强度高，由它所制成的塑料有“塑料王”之称，商品名为“特氟隆”。

四氟乙烯在工业上是由氯仿合成的。将氯仿和氟化氢在五氯化锑存在下作用，先制得二氟一氯甲烷(F_{22})，后者加热分解成四氟乙烯。



$$CHCl_3+2HF \xrightarrow[20\sim30℃]{SbCl_5} CHF_2Cl+2HCl$$

$$2CHF_2Cl \xrightarrow[600\sim800℃]{} CF_2=CF_2+2HCl$$

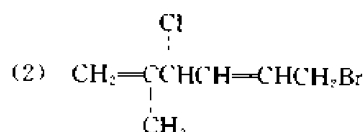
习　题

1. 命名下列化合物：

（1）$CH_2ClCH_2CH_2CH_2Cl$



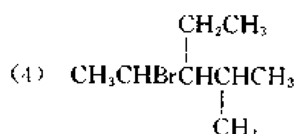
（2）



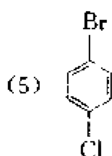
（3）



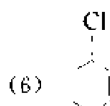
（4）



（5）



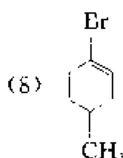
（6）



（7）$F_2C=CF_2$



（8）



2. 写出下列化合物的构造式：

(1) 烯丙基氯

(2) 苄溴

(3) 4-甲基-5-氯-2-戊炔

(4) 一溴环戊烷（环戊基溴）

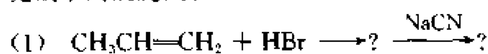
(5) 1-苯基-2-溴乙烷

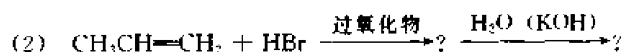
(6) 偏二氯乙烯

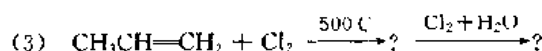
(7) 二氟二氯甲烷

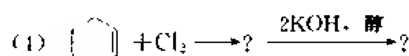
(8) 氯仿

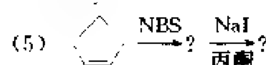
3. 完成下列反应式：

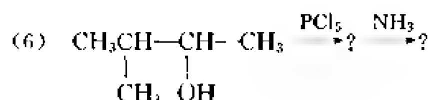


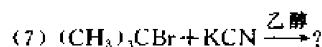


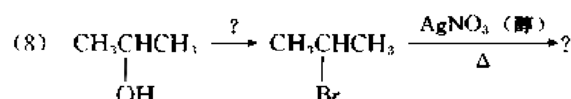




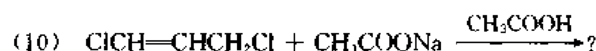


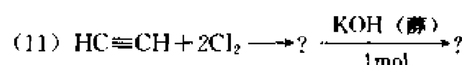


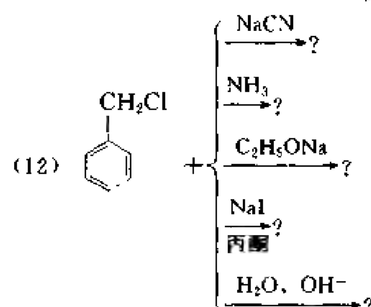












4. 用方程式表示 $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ 与下列化合物反应的主要产物。

(1) KOH（水） (2) KOH（醇） (3)（A）Mg，乙醚；（B）（A）的产物+HC≡CH

(4) NaI/丙酮 (5) NH_3 (6) NaCN

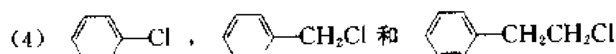
(7) $AgNO_3$（醇） (8) $CH_3C≡CNa$ (9) Na (10) HN $(CH_3)_2$

5. 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) $CH_3CH=CHCl$、$CH_2=CHCH_2Cl$ 和 $CH_3CH_2CH_2Cl$

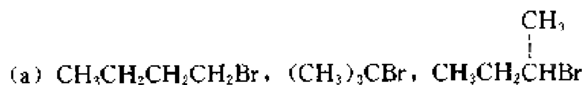
(2) 苄氯、氯苯和氯代环己烷

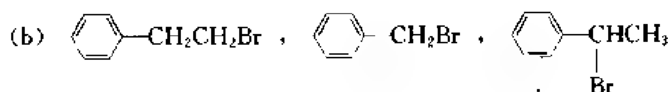
(3) 1-氯戊烷、2-溴丁烷和 1-碘丙烷



6. 将下列各组化合物按反应速度大小顺序排列：

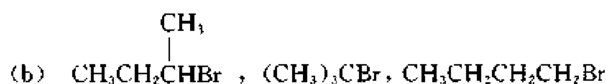
(1) 按 S_N1 反应：



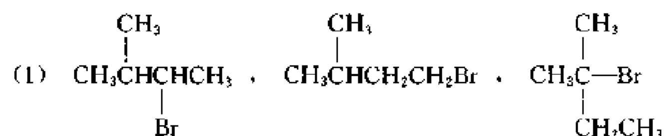


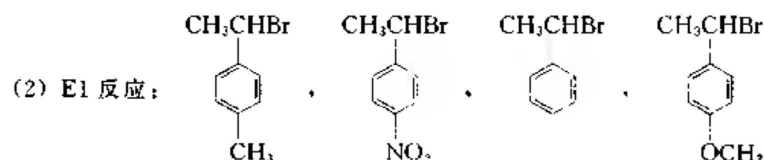
(2) 按 S_N2 反应：



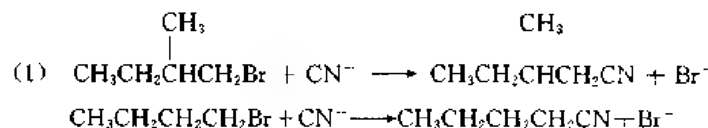


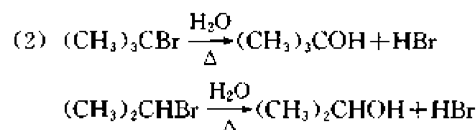
7. 将下列各组化合物按照消去 HBr 难易次序排列，并写出产物的构造式：

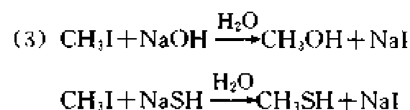


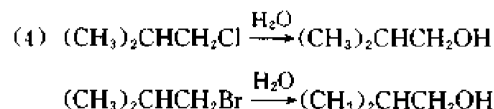


8. 预测下列各对反应中，何者较快？并说明理由。









9. 卤烷与 NaOH 在水与乙醇混合物中进行反应，指出哪些属于 S_N2 历程，哪些属于 S_N1 历程。

(1) 产物的构型完全转化

(2) 有重排产物

(3) 碱浓度增加反应速度加快

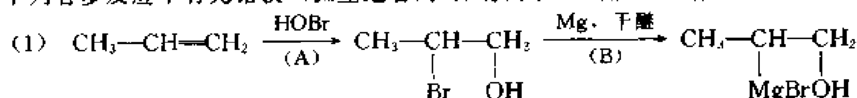
(4) 叔卤烷速度大于仲卤烷

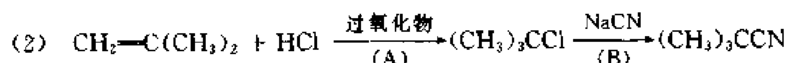
(5) 增加溶剂的含水量反应速度明显加快

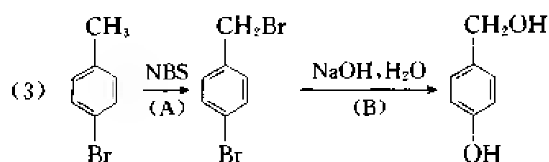
(6) 反应不分阶段，一步完成

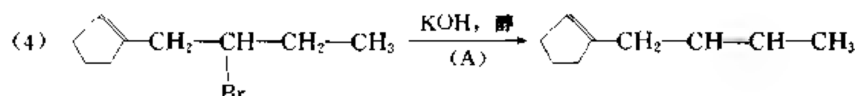
(7) 试剂亲核性愈强反应速度愈快

10. 下列各步反应中有无错误（孤立地看）？如有的话，试指出其错误的地方。

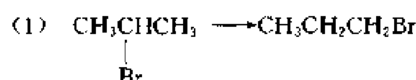


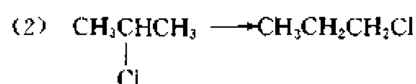


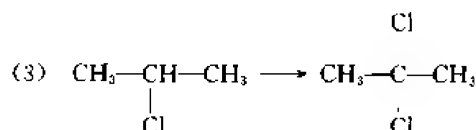


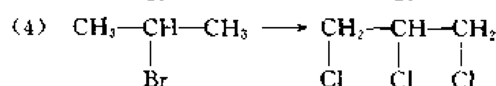


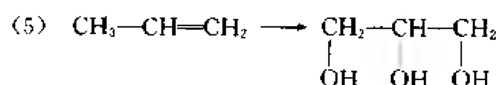
11. 合成下列化合物：

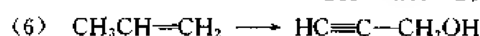


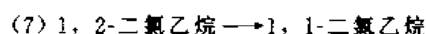






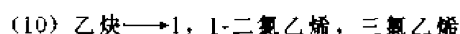


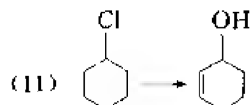


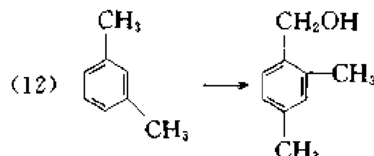


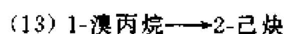












12. 2-甲基-2-溴丁烷、2-甲基-2-氯丁烷以及2-甲基-2-碘丁烷以不同速度与纯甲醇作用，得到相同的2-甲基-2-甲氧基丁烷、2-甲基-1-丁烯以及2-甲基-2-丁烯的混合物，试以反应历程简单说明上述结果。

13. 某烃A，分子式为C_5H_{10}，它与溴水不发生反应，在紫外光照射下与溴作用只得到一种产物B（C_5H_9Br）。将

化合物B与KOH的醇溶液作用得到C（C_5H_8），化合物C经臭氧化并在Zn粉存在下水解得到戊二醛。写出化合物A的构造式及各步反应式。

14. 某开链烃（A）的分子式为C_8H_{12}，具有旋光性，加氢后生成相应的饱和烃（B）。（A）与溴化氢反应生成$C_8H_{13}Br$。试写出（A）、（B）可能的构造式和各步反应式，并指出（B）有无旋光性。

15. 某化合物（A）与溴作用生成含有三个卤原子的化合物（B）。（A）能使稀、冷$KMnO_4$溶液褪色，生成含有一个溴原子的1，2-二醇。（A）很容易与NaOH作用，生成（C）和（D），（C）和（D）氢化后分别给出两种互为异构体的饱和一元醇（E）和（F），（E）比（F）更容易脱水。（E）脱水后产生两个异构化合物，（F）脱水后仅产生一个化合物。这些脱水产物都能被还原成正丁烷。写出（A）～（F）的构造式及各步反应式。

第十章　醇　和　醚

醇和醚都是烃的含氧衍生物。它们可以看作是水分子中的氢原子被烃基取代的化合物。

$$\underset{\text{水}}{H—O—H} \qquad \underset{\text{醇}}{R—OH} \qquad \underset{\text{醚}}{R—O—R'}$$

硫和氧同属于周期表第ⅥA族，因此，有机含硫化合物与有机含氧化合物有一些相似的性质，所以也把硫醇和硫醚放在本章中一并讨论。

（一）醇

10.1　醇的结构、分类、异构和命名

10.1.1　醇的结构

醇分子中含有羟基（—OH）官能团（又称醇羟基）。醇也可以看作是烃分子中的氢原子被羟基取代后的生成物。饱和一元醇的通式是 $C_nH_{2n+1}OH$，或简写为 ROH。

氧原子的电子构型是 $1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$。在水分子中，H—O—H 的键角是 104.5°，与甲烷分子中四个 sp^3 杂化轨道所形成的键角 109.5°相近。水分子中的氧原子也是以 sp^3 杂化轨道与氢原子的 s 轨道相互交盖成键的。

同样，在醇分子中，O—H 键也是氧原子以一个 sp^3 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道相互交盖而成的；C—O 键是碳原子的一个 sp^3 杂化轨道与氧原子的一个 sp^3 杂化轨道相互交盖而成的。

图 10-1　(a)甲醇的成键轨道　(b)甲醇分子中氧原子正四面体结构

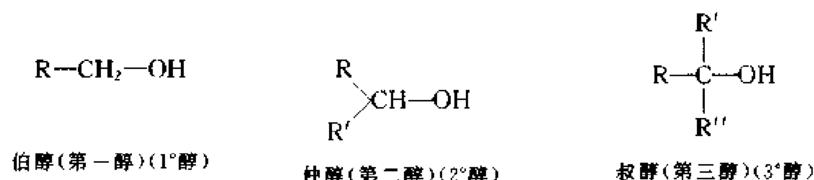
表 10-1　甲醇分子中的键长和键角

键长/nm	键　角
C—H　0.110	H-C-H　109°
O—H　0.096	H-C-O　110°
C—O　0.143	C-O-H　108.9°

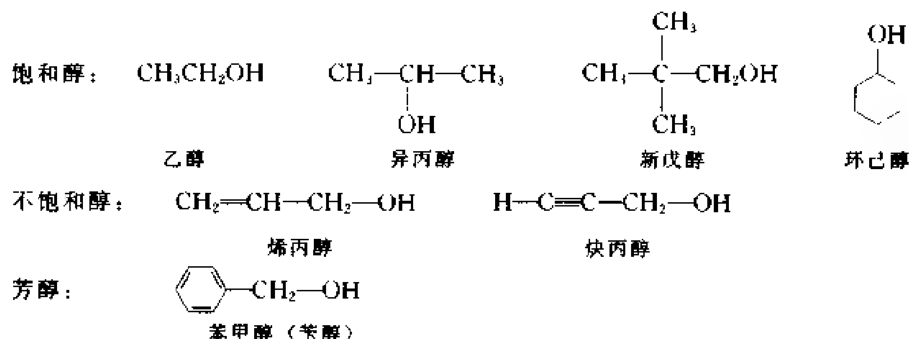
此外，氧原子还有两对未共用电子对分别占据其他两个 sp^3 杂化轨道。

10.1.2　醇的分类

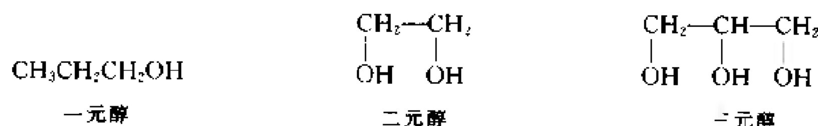
醇可以按羟基所连接的碳原子是伯（第一）碳、仲（第二）碳或叔（第三）碳原子，分别称为伯醇（第一醇）、仲醇（第二醇）或叔醇（第三醇）。



醇也可按羟基所连接的烃基不同，分别称为饱和醇、不饱和醇和芳醇。例如：

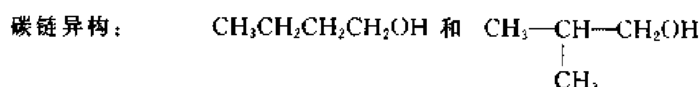


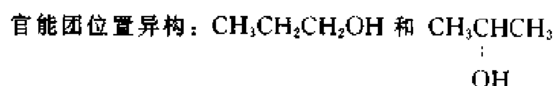
醇也可按羟基数目的多少，分别称为一元醇、二元醇、三元醇等。含两个以上羟基的醇，总称为多元醇。例如：



10.1.3　醇的异构和命名

醇的构造异构包括碳链的异构和官能团（—OH）位置不同的异构。例如：





饱和一元醇的命名可以采用以下三种方法。

(1) 习惯命名法　低级的一元醇可按烃基的习惯名称在后面加一“醇”字来命名。

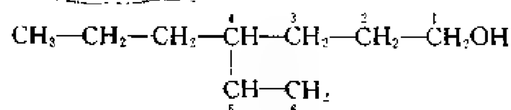
(2) 衍生命名法　对于结构不太复杂的醇，可以甲醇作为母体，把其他醇看作是甲醇的烷基衍生物来命名。

(3) 系统命名法　选择含有羟基的最长碳链作为主链，而把支链看作取代基；主链中碳原子的编号从靠近羟基的一端开始，按照主链中所含碳原子数目而称为某醇；支链的位次、名称及羟基的位次写在名称的前面。

例如，丁醇有四种构造异构体，它们的构造式和命名如下：

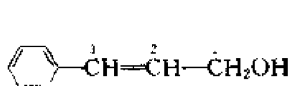
构造式	习惯命名法	衍生命名法	系统命名法
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$	正丁醇	正丙基甲醇	1-丁醇
$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H(OH)—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{C}H_3$	仲丁醇	甲基乙基甲醇	2-丁醇
$\overset{3}{C}H_3—\overset{2}{C}H(CH_3)—\overset{1}{C}H_2—OH$	异丁醇	异丙基甲醇	2-甲基-1-丙醇
$CH_3—{}^2C({}^1CH_3)({}^3CH_3)—OH$	叔丁醇	三甲基甲醇	2-甲基-2-丙醇

不饱和醇的系统命名，应选择连有羟基同时含有重键（双键、叁键）碳原子在内的碳链作为主链，编号时，尽可能使羟基的位号最小。例如：

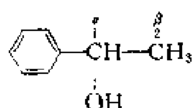


4-(正)丙基-5-己烯-1-醇

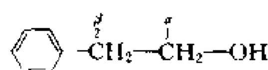
芳醇的命名，可把芳基作为取代基。例如：



3-苯基-2-丙烯-1-醇（肉桂醇）

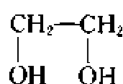


1-苯乙醇（或 α-苯乙醇）



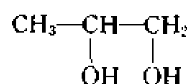
2-苯乙醇（或 β-苯乙醇）

含有两个羟基以上的多元醇，结构简单的常以俗名称呼，结构比较复杂的，应尽可能选择包含多个羟基在内的碳链作为主链，并把羟基的数目（以二、三、四……表示）和位次（用 1，2，3，4，…表示）放在醇名之前表示出来。两个羟基处于相邻两个碳原子上的，叫 α-二醇；两个羟基所在的碳原子中间相隔一个碳原子的，叫 β-二醇；相隔两个碳原子的，叫 γ-二醇，余类推。例如：

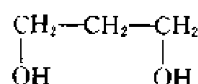


1,2-乙二醇　简称：乙二醇

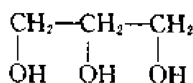
（俗名：甘醇）（α-二醇）



1,2-丙二醇（α-二醇）

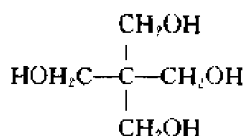


1,3-丙二醇（β-二醇）



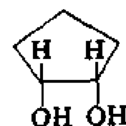
1,2,3-丙三醇　简称：丙三醇

（俗称：甘油）



2,2-双（羟甲基）-1,3-丙二醇

（俗名：季戊四醇）



顺-1,2-环戊二醇

10.2 醇的制法

10.2.1 烯烃水合

随着石油化工的发展，目前一些简单的醇，如乙醇、异丙醇、叔丁醇等，可用烯烃直接水合，即用相应的烯烃与水蒸气在加热、加压和催化剂存在下直接生成醇。例如：

$$CH_2=CH_2+HOH \xrightarrow[280\sim300℃、8MPa]{H_3PO_4\text{-硅藻土}} CH_3-CH_2-OH$$

乙醇

$$CH_3-CH=CH_2+HOH \xrightarrow[195℃、2MPa]{H_3PO_4\text{-硅藻土}} CH_3-\underset{\large OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

异丙醇

也可用烯烃间接水合，即烯烃用 $98\%H_2SO_4$ 吸收后先生成烃基硫酸氢酯，再经水解得到醇。例如：

$$\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}\!\!\overset{|}{C}=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OSO_3H}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

叔丁醇

工业上，也可以将烯烃通入稀硫酸（60～65%H_2SO_4 水溶液），即在酸催化下水合成醇。例如：

$$(CH_3)_2C=CH_2+H_2O \xrightleftharpoons{H^+,25℃} (CH_3)_3COH$$

这个反应首先是烯烃和质子加成，生成碳正离子，而后与作为亲核试剂的水分子作用，生成一个带正电荷的质子化的醇(镁盐)，再脱去质子就得到醇。反应历程可表示如下：

$$(CH_3)_2C=CH_2+H^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{H_2\ddot{O}:} (CH_3)_3C-\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons (CH_3)_3COH+H^+$$

不对称烯烃，例如 3,3-二甲基-1-丁烯在酸催化下水合，往往由于中间体碳正离子可发生重排而生成叔醇。

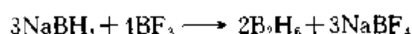
$$(CH_3)_3CCH=CH_2 \xrightleftharpoons{H^+} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightleftharpoons{重排} (CH_3)_2\overset{+}{C}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

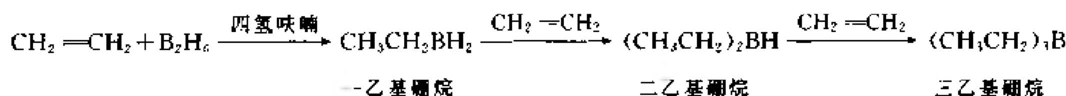
$$\xrightarrow[②-H^+]{①H_2O} (CH_3)_2C(OH)-CH(CH_3)_2$$

不对称烯烃与水在酸催化下的直接水合是按马尔科夫尼科夫规律进行的。除乙烯水合生成伯醇外，其他烯烃直接水合可得到仲醇和叔醇。

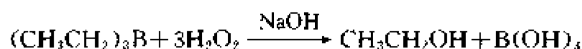
10.2.2 硼氢化-氧化反应

烯烃与乙硼烷(B_2H_6)通过硼氢化反应生成三烷基硼烷(参见 3.6.4)。例如：

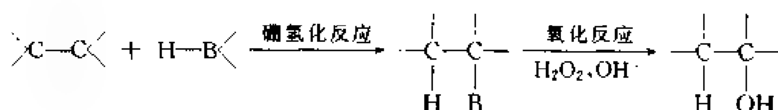




这个反应生成的三乙基硼烷不需分离，在碱性溶液中，用过氧化氢直接氧化就得到醇。

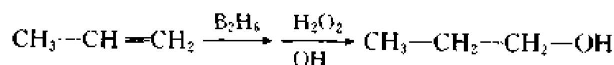


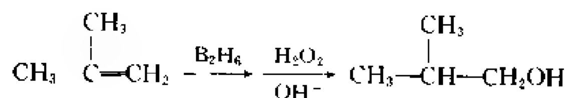
硼氢化反应包括 BH_3 和双键的加成，即氢连接到双键的一个碳上，而硼连接到双键的另一个碳上，然后硼烷起氧化反应，硼被 OH 取代。

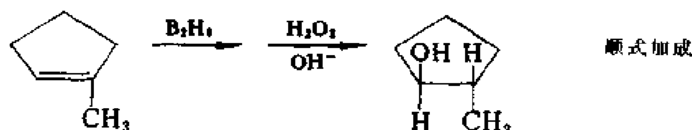


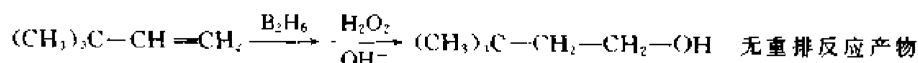
（H—B< 代表 $H—BH_2$，H—BHR，$H—BR_2$）

硼氢化-氧化反应简单方便，产率也很高。它的最大特点是有高度的方向选择性，水分子在双键上加成方向总是反马尔科夫尼科夫规律的。所以，不对称的 α-烯烃经硼氢化-氧化反应可得到相应的伯醇，这是制备伯醇的一个很好的方法。



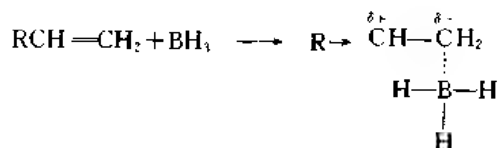






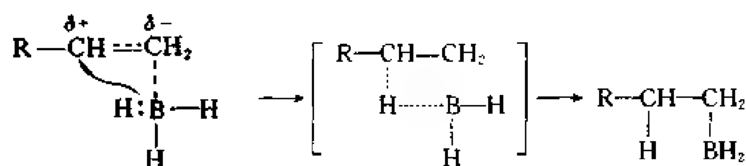
综上所述，硼氢化-氧化反应的特点是，具有反马氏规律加成取向，立体化学上为顺式加成，且无重排产物生成。所以它在有机合成上有很大的应用，用它可以从烯烃制得用其他方法所不易得到的醇。

目前认为硼氢化反应的历程也是亲电加成，硼烷中硼只有六个电子，有接受电子的能力，所以反应是以 BH_3 作为亲电试剂与烯烃 π 电子结合开始。硼总是加在末端或烷基较少的双键碳上。这可能是受位阻的影响，此外，也由于带正电的仲碳过渡形式更为稳定的缘故。



反应中没有重排产物生成这一事实，可以证明在反应过程中并没有碳正离子中间体生成，而是带部分正电

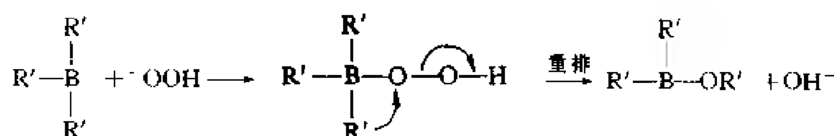
荷的碳原子接着夺取附近硼上的一个氢原子和一对电子。



这里 B 和 H 是在双键的同一侧，所以形成顺式加成产物。

烷基硼氧化的过程可能是：

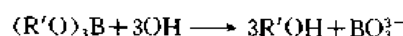




硼烷和碱 H_2O_2 反应是迅速的放热反应，产物 $R_2'BOR'$ 以相同的过程进一步生成三烷基硼酸酯。

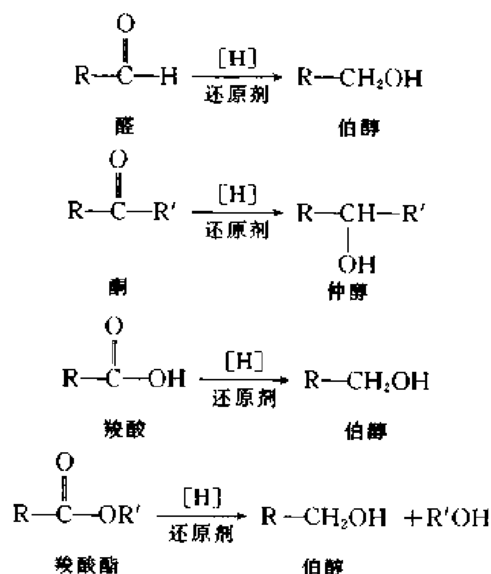


然后硼酸酯在反应条件下，水解成醇和硼酸钠。

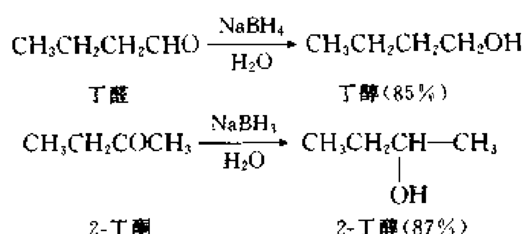


10.2.3　从醛、酮、羧酸及其酯还原

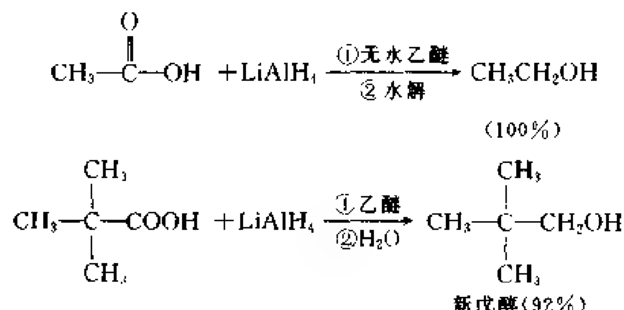
醛、酮、羧酸和羧酸酯的分子中都含有 $\gt C{=}O$ 基，它们能催化加氢（催化剂为镍、铂或钯）或用还原剂（$LiAlH_4$ 或 $NaBH_4$）还原生成醇。除酮还原生成仲醇外，醛、羧酸、羧酸酯还原都生成伯醇。



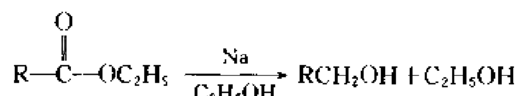
例如：



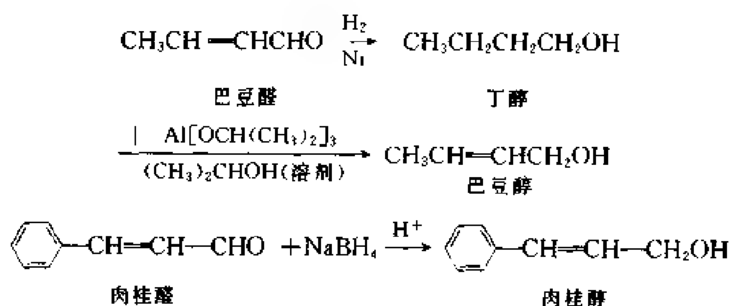
在这些化合物中，以羧酸最难还原，与一般化学还原剂不起反应，但可被氢化铝锂还原成醇。例如：



酯需要高温、高压才能催化加氢。用化学还原剂还原，最常用的是金属钠和醇。但一般不能用氢硼化钠还原。

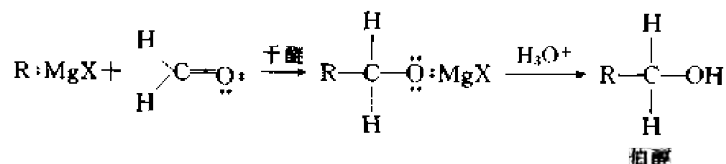


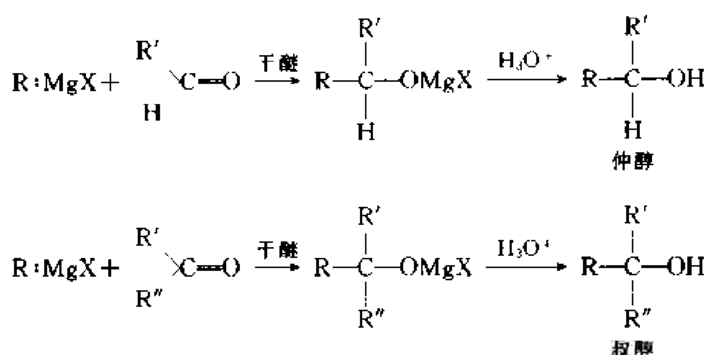
当用氢硼化钠或异丙醇铝作还原剂时，可使不饱和醛、酮还原为不饱和醇而不影响碳碳双键。例如：



10.2.4 从格利雅试剂制备

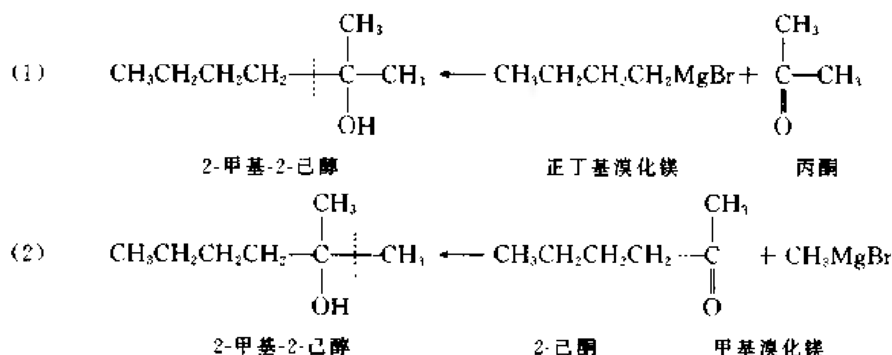
格利雅试剂与醛或酮作用，则发生加成反应，烃基加到羰基的碳原子上，而—MgX 部分加到氧原子上，加成产物经水解即生成醇。这个反应可利用来制备各种醇。例如，从甲醛可以得到伯醇，从其他醛可以得到仲醇，从酮可以得到叔醇。反应必需在醚（例如无水乙醚或四氢呋喃）中进行[参见 9.1.4(3)]。





用格利雅试剂合成醇，可从简单的起始原料来制得较复杂的醇，制备格利雅试剂所需的卤烷以及醛和酮都很容易从醇制得，在格利雅试剂的反应过程中又有新的碳碳键生成，因此这个方法实质上是从简单的醇来合成复杂的醇。

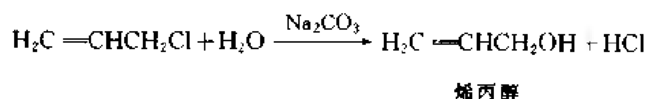
选用哪一种格利雅试剂和哪一种羰基化合物来制备所需要的醇，可以从连接醇羟基碳上的三个基团的结构来考虑，即其中一个基团必须来自格利雅试剂，另两个基团（包括氢）必须来自羰基化合物。然后研究其中哪些原料容易获得。例如：



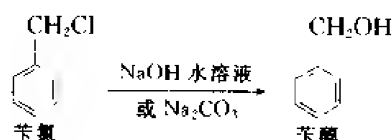
比较(1)式和(2)式可以看出，丙酮和正丁基溴化镁更易得到，因此可用正丁基溴化镁和丙酮加成，再水解制得 2-甲基-2-己醇。

10.2.5 从卤烃水解

由卤烷的水解可制得醇，但有较大的局限性，因为醇比相应的卤化物更易得到。事实上许多卤化物是由醇制得的，此外，水解过程中还有副反应（消除）产生烯烃。所以只有在相应的卤烃容易得到时才采用此法。例如，从烯丙基氯可制备烯丙醇。



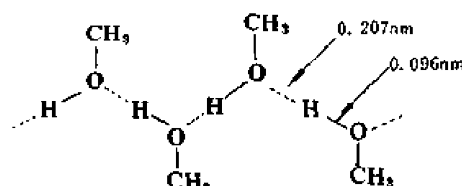
从芳卤代烷，例如苯氯甲烷（苄氯）可制备苄醇。



因为烯丙基氯、苄氯很容易从丙烯、甲苯高温氯化得到。

10.3 醇的物理性质

低级醇是具有酒味的无色透明液体，C_{12}以上的直链醇为固体。低级直链饱和一元伯醇的沸点比相对分子质量相近的烷烃的沸点高得多。例如，甲醇（相对分子质量 32）的沸点为 64.7℃，而乙烷（相对分子质量 30）的沸点为 −88.2℃，这是由于在醇分子间能通过氢键而缔合起来的缘故。甲醇、乙醇分子中的氢键键能为 25.9kJ/mol。当醇从液态变为气态时氢键完全破裂，这就必须供给破裂氢键的能量，因此醇的沸点比相应的烃高得多。



直链饱和一元醇的沸点随相对分子质量的增加而有规律地增高，每增加一个 CH_2 系差，沸点约升高 18～20℃。在醇的异构体中，直链伯醇的沸点最高，带支链的醇的沸点要低些；支链愈多，沸点愈低。例如正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇的沸点分别为 117.7℃、108℃、99.5℃、82.5℃。

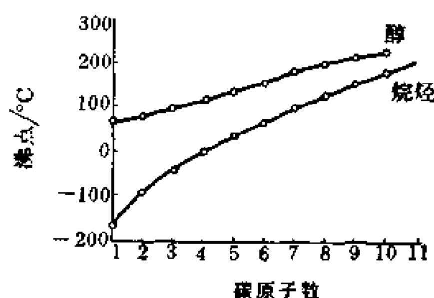


图 10-2 直链伯醇的沸点

直链饱和一元醇的熔点和相对密度，除甲醇、乙醇、丙醇以外，其余的醇均随相对分子质量的增加而增高。

甲醇、乙醇、丙醇都能与水互溶。乙醇与水可混溶，混溶时有热量放出，并使总体积缩小。例如 52mL 乙醇与 48mL 水混溶后，总体积不是 100mL 而是 96.3mL。自正丁醇开始，随着烃基增大，在水中的溶解度降低，癸醇以上的醇几乎不溶于水（见表 10-2）。低级醇易溶于水，是因为醇分子与水分子间也有氢键生成。醇分子与水分子之间的引力可以克服醇分子间的引力，以及水分子间的引力，因此，低级醇易溶于水。但自正丁醇开始，随着烃基增大，烃基部分的范德华力增大，

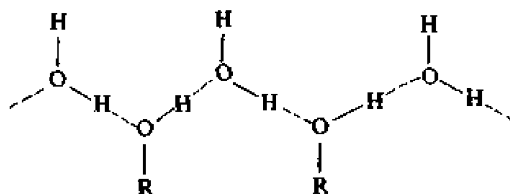


表 10-2 醇的物理常数

构造式	名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(20℃)	在水中溶解度 g/100g H_2O	折射率(n_D^{20})
CH_3OH	甲醇	−97	64.7	0.792	∞	1.3288
CH_3CH_2OH	乙醇	−114	78.3	0.789	∞	1.3611
$CH_3CH_2CH_2OH$	丙醇	126	97.2	0.804	∞	1.3850
$CH_3CH(OH)CH_3$	异丙醇	−88	82.3	0.786	∞	1.3776
$CH_3C_2HCH_2CH_2OH$	丁醇	−90	117.7	0.810	7.9	1.3993
$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	异丁醇	−108	108.0	0.802	10.0	1.3959
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	仲丁醇	−114	99.5	0.808	12.5	1.3978
$(CH_3)_3COH$	叔丁醇	+25	82.5	0.789	∞	1.3878
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	正戊醇	−78.5	138.0	0.817	2.4	1.4101
$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	正己醇	−52	156.5	0.819	0.6	1.4162(n_D^{25}
$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	正庚醇	−34	176	0.822	0.2	1.4225～1.4250
$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	正辛醇	−15	195	0.825	0.05	1.430
$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	正壬醇		212	0.827	—	1.431～1.435
$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	正癸醇	6	228	0.829	—	1.4372
$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	正十二醇	24	259	0.831(在熔点时)	—	1.444
$CH_2=CHCH_2OH$	烯丙醇	−129	97	0.855	∞	1.4135
环己基—OH	环己醇	24	161.5	0.962	3.6	1.465(n_D^{22})
苯基—CH_2OH	苯甲醇	−15	205	1.046	4	1.5396
CH_2OHCH_2OH	1,2-乙二醇	16	197	1.113	∞	1.430(n_D^{25})
$CH_3CHOHCH_2OH$	1,2-丙二醇		187	1.040	∞	1.4293(n_D^{20})
$CH_2OHCH_2CH_2OH$	1,3-丙二醇		215	1.060	∞	
$CH_2OHCHOHCH_2OH$	丙三醇	18	290	1.261	∞	
$C(CH_2OH)_4$	季戊四醇	260	276(3999.6 Pa)	1.050(15℃)		

同时烃基对羟基有遮蔽作用，阻碍了醇羟基与水形成氢键，因此，在水中的溶解度减低以至不溶于水，故高级醇的溶解性质与烃类相似，它们不溶于水而溶于有机溶剂。

多元醇分子中含有两个以上的羟基，可以形成更多的氢键，故分子中所含羟基越多，沸点越高，在水中溶解度也越大。例如乙二醇的沸点为 197℃，甘油的沸点为 290℃，它们都能与水混溶。

醇羟基化合物的红外吸收光谱：

基团	吸收峰/cm^{-1}	振动类型	说明
游离羟基	3650～3590	伸缩振动	特征
缔合羟基	3520～3100	伸缩振动	特征
伯醇 C—O	1050	伸缩振动	取代基对吸收峰的位置影响显著，吸收峰变化较大
仲醇 C—O	1100～1125	伸缩振动	
叔醇 C—O	1150～1200	伸缩振动	

从乙醇的红外吸收光谱（图 10-3）可以看出，只有缔合羟基的吸收峰（$3333cm^{-1}$）而没有

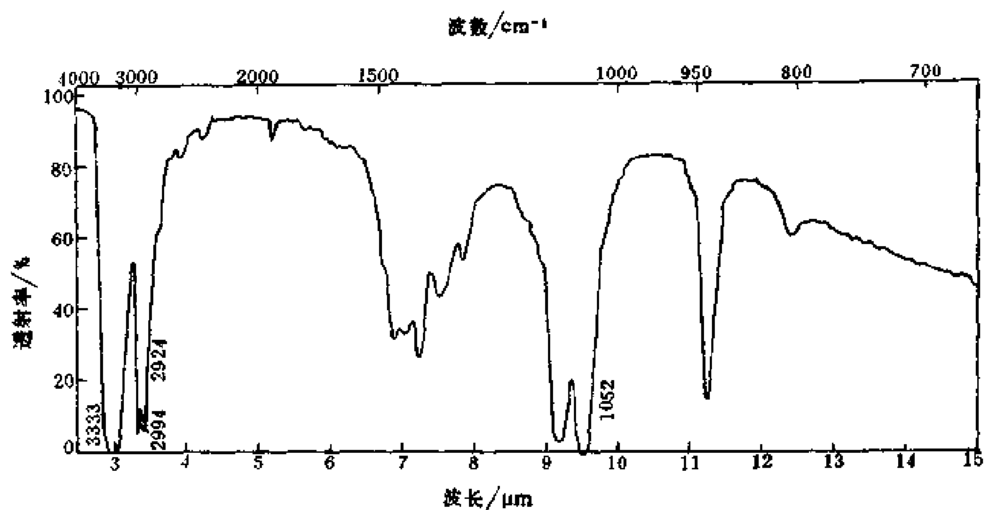


图 10-3　乙醇的红外吸收光谱（液膜法）

3333 cm^{-1}：O—H 伸缩振动，氢键缔合；2994 和 2924 cm^{-1}：C—H 伸缩振动；

1052 cm^{-1}：C—O 伸缩振动，伯醇特征峰

游离羟基的吸收峰。1%乙醇的 CCl_4 溶液的红外吸收光谱（图 10-4）表明：不但有游离羟基的吸收峰（3650 cm^{-1}），而且还有缔合羟基的吸收峰（3333 cm^{-1}）。

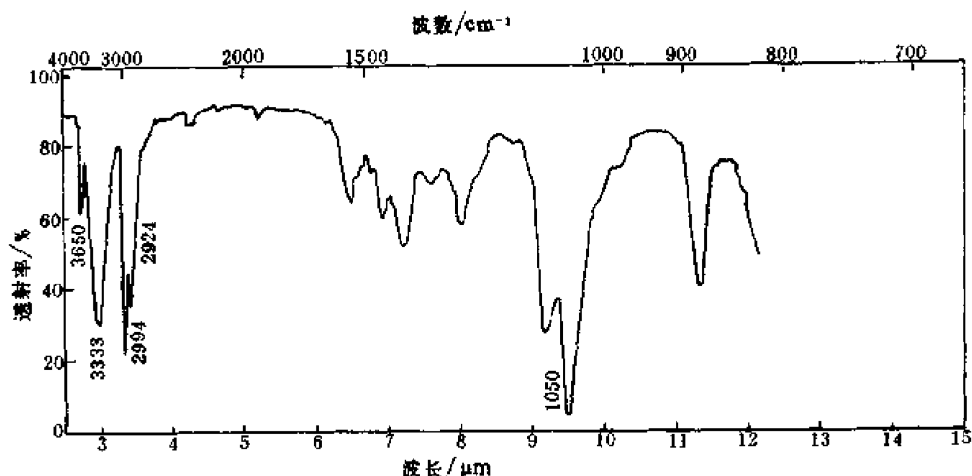


图 10-4　乙醇的红外吸收光谱（1%乙醇的 CCl_4 溶液）

3650 cm^{-1}：O—H 伸缩振动，游离羟基；3333，2994，2924 和 1050 cm^{-1}同图 10-3

醇类除 O—H 伸缩振动外，还有 C—O 伸缩振动，伯醇靠近 1050 cm^{-1}，仲醇靠近 1100 cm^{-1}，叔醇靠近 1150 cm^{-1}。这是伯、仲、叔三种醇类的特征区域，可用来区别三种不同类型的醇。

10.4　醇的化学性质

醇的化学性质，主要由它所含的羟基（—OH）官能团所决定。在醇的化学反应中，根据键的断裂方式，主要有氢氧键断裂和碳氧键断裂两种不同类型的反应。

烃基的结构不同也会影响反应性能，或导致反应历程的改变。例如，乙烯醇（$CH_2=CHOH$）或具有烯醇型结构（$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-OH$）的不饱和醇，都不稳定，可发生分子重排反应（见 4.4.2）。

10.4.1　与活泼金属的反应

醇和水都含有羟基，它们都是极性化合物，且具有相似的化学性质。例如，水与金属钠作用生成氢氧化钠和氢气，醇与金属钠作用则生成醇钠和氢气，但反应比水慢。

$$HOH + Na \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2$$

$$ROH + Na \longrightarrow RONa + \frac{1}{2}H_2$$

醇与其他活泼金属（K、Mg、Al 等）反应，也生成醇金属并放出氢气。例如：

$$CH_3CH_2OH + K \longrightarrow \underset{\text{乙醇钾}}{CH_3CH_2OK} + \frac{1}{2}H_2$$

$$3CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH + Al \longrightarrow \underset{\text{异丙醇铝}}{(CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-O)_3Al} + 1\frac{1}{2}H_2$$

这个反应随着醇的相对分子质量的增大而反应速度减慢。醇的反应活性为：甲醇>伯醇>仲醇>叔醇。

水可以离解为 H^+ 离子和 OH^- 负离子。醇虽然也可离解为 H^+ 离子和烷氧基负离子 ^-OR，但离解比水较难。可以把醇看作是比水更弱的酸。

$$ROH \rightleftharpoons RO^- + H^+$$

根据酸碱定义，较弱的酸，失去氢离子后就成较强的碱，所以醇钠是比氢氧化钠更强的碱。

醇钠遇水就分解成原来的醇和氢氧化钠。醇钠的水解是一个可逆反应，平衡偏向于生成醇的一边。

$$\underset{\text{较强的碱}}{R\overset{-}{O}\overset{+}{N}a} + \underset{\text{较强的酸}}{H-OH} \rightleftharpoons \underset{\text{较弱的碱}}{Na^+OH^-} + \underset{\text{较弱的酸}}{RO\ H}$$

工业上生产醇钠，为了避免使用昂贵的金属钠，就利用上述反应的原理，在氢氧化钠和醇作用的过程中，加苯进行共沸蒸馏，使苯、醇和水的三元共沸物不断蒸出，使反应混合物中的水分不断除去，以破坏平衡而使反应有利于生成醇钠。

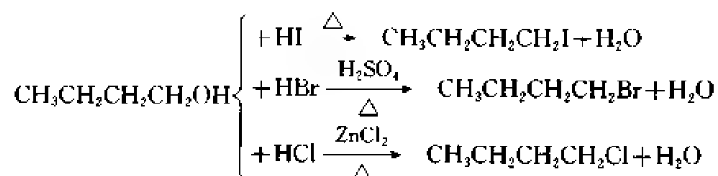
醇钠是白色固体，它是个具有烷氧基的强亲核试剂。异丙醇铝和叔丁醇铝$[(CH_3)_3CO]_3Al$ 也是一个很好的催化剂和还原剂，在有机合成上都有重要的用途。

10.4.2　卤烃的生成

醇与氢卤酸作用，则羟基被卤素取代而生成卤烃和水。这是制备卤烃的重要方法之一。

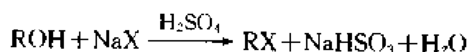
$$R-OH + HX \rightleftharpoons R-X + H_2O$$

这个反应是可逆的，如果使反应物之一过量或使生成物之一从平衡混合物中移去，都可使反应向有利于生成卤烃的方向进行，以提高产量。



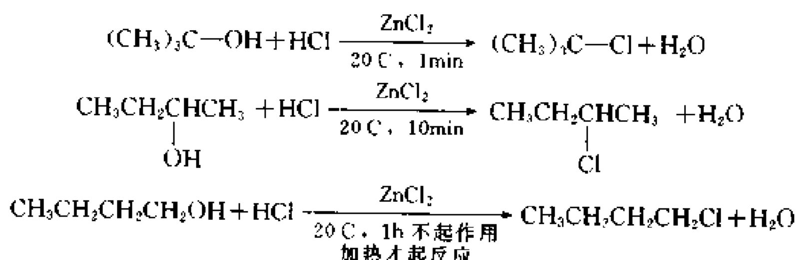
酸的性质和醇的结构都影响这个反应的速度。这里氢卤酸的反应活性次序是：HI>HBr>HCl。各种醇和浓盐酸在 $ZnCl_2$ 催化下的反应活性次序是：苄醇和烯丙醇>叔醇>仲醇>伯醇>CH_3OH。

由伯醇制备相应的卤烷时，一般用卤化钠和浓硫酸为试剂。



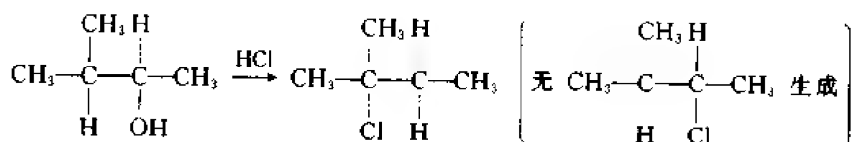
但制备碘烷不宜用此方法，因浓硫酸可使 HI 氧化为 I_2。在浓硫酸存在下，仲醇可发生消除反应生成烯烃，因此，此法只适于伯醇。

将浓盐酸与无水氯化锌所配制的溶液（称为卢卡斯试剂）分别与伯、仲、叔醇在常温下作用，叔醇起反应最快，仲醇次之，伯醇最慢。

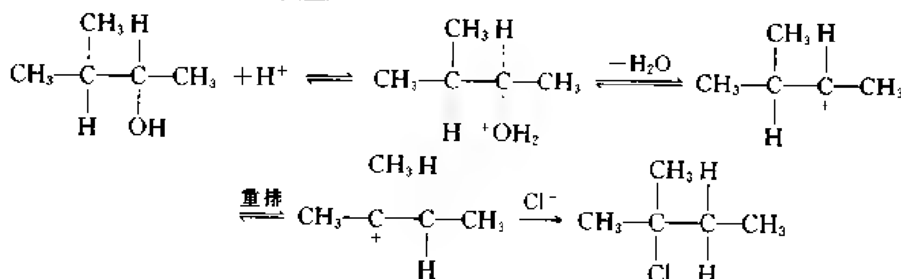


由于在反应中所生成的氯烷不溶于水，因此呈现混浊或分层现象，观察反应中出现混浊或分层的快慢，就可区别反应物是伯醇、仲醇或叔醇。

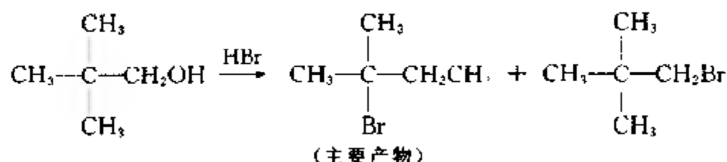
有一些醇（除大多数伯醇外）与氢卤酸反应，时常有重排产物生成，即卤烷中的烷基和原来醇中烷基的结构不一定相同。例如：



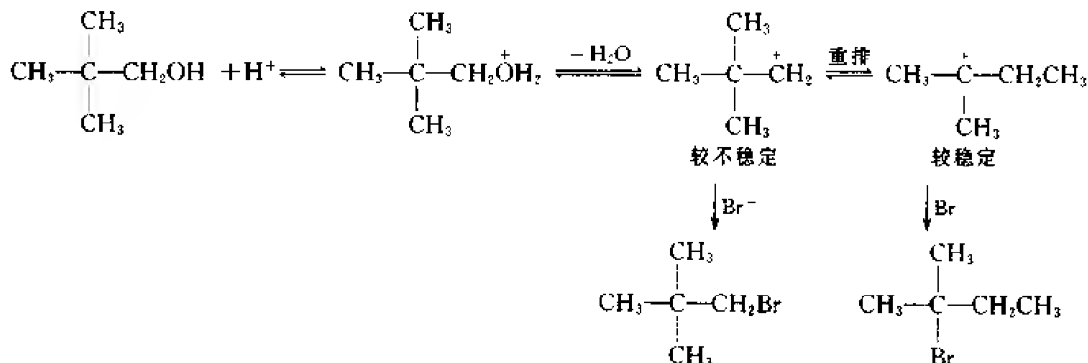
这是由于反应过程中，碳正离子不稳定而发生了重排反应的缘故。



又如：



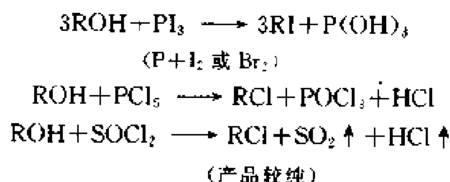
这是因为新戊醇α碳上叔丁基位阻较大，阻碍了亲核试剂的进攻而不利于S_N2反应，所以反应按S_N1历程进行。反应过程中的伯碳正离子重排为较稳定的叔碳正离子，而后与Br^-结合，得2-甲基2-溴丁烷为主要产物。



大多数伯醇所以不发生重排，是由于它们与氢卤酸的反应是按S_N2历程进行的。



醇也可以与三碘（或溴）化磷、五氯化磷或亚硫酰氯反应生成相应的卤烷，而不发生重排反应。在实际操作中，常用赤磷与溴或碘代替三卤化磷。

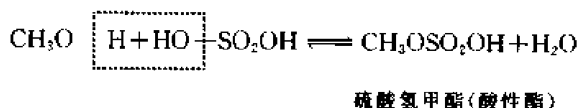


醇与亚硫酰氯作用生成氯烷的产量较高，而且副产物SO_2与HCl均为气体，易于分离。

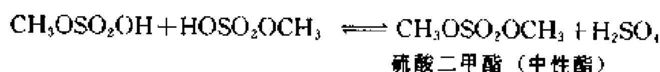
10.4.3 与无机酸的反应

醇除与氢卤酸作用外，与硫酸、硝酸、磷酸等无机酸也可作用，得到的产物总称为无机酸酯。

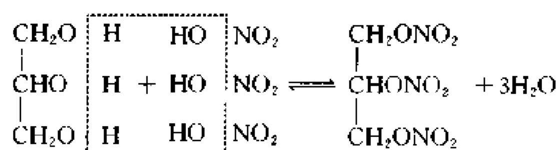
例如：



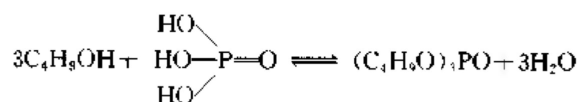
如将硫酸氢甲酯加热减压蒸馏，即得硫酸二甲酯。



硫酸和乙醇作用，也可得硫酸氢乙酯和硫酸二乙酯。硫酸二甲酯和硫酸二乙酯都是常用的烷基化剂，因有剧毒，使用时应注意安全。高级醇的酸性硫酸酯钠盐，如$C_{12}H_{25}OSO_2ONa$是一种合成洗涤剂。甘油三硝酸酯是一种炸药；磷酸三丁酯用作萃取剂和增塑剂。



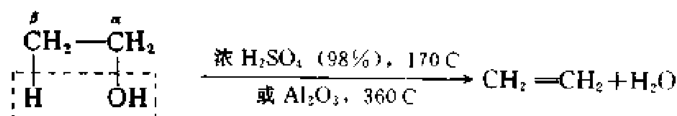
甘油三硝酸酯

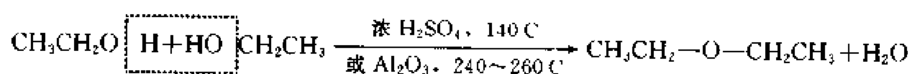


磷酸三丁酯

10.4.4 脱水反应

醇脱水按反应条件不同，可以发生分子内脱水而生成烯烃，也可以发生分子间脱水而生成醚类。例如：

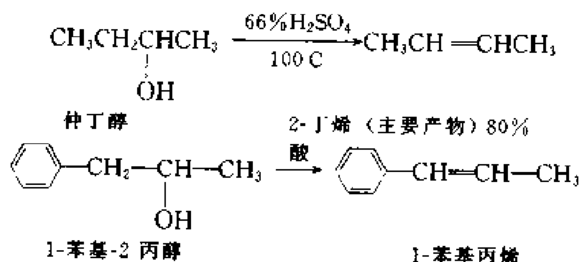




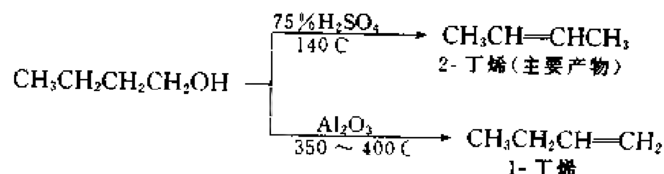
乙醚

反应温度对脱水反应的产物有很大的影响，低温有利于取代反应而生成醚，高温有利于消除反应，即分子内脱水生成烯烃。醇的结构对产物也有很大的影响，一般是叔醇脱水不生成醚，而生成烯烃。

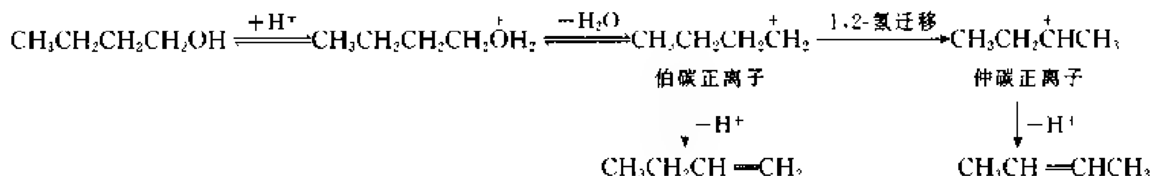
醇脱水的消除反应取向同卤烃消除卤化氢相似，也符合查依采夫规则，脱去的是羟基和含氢较少的 β 碳上的氢原子，即生成的烯烃总是连有较多烃基取代的乙烯。例如：



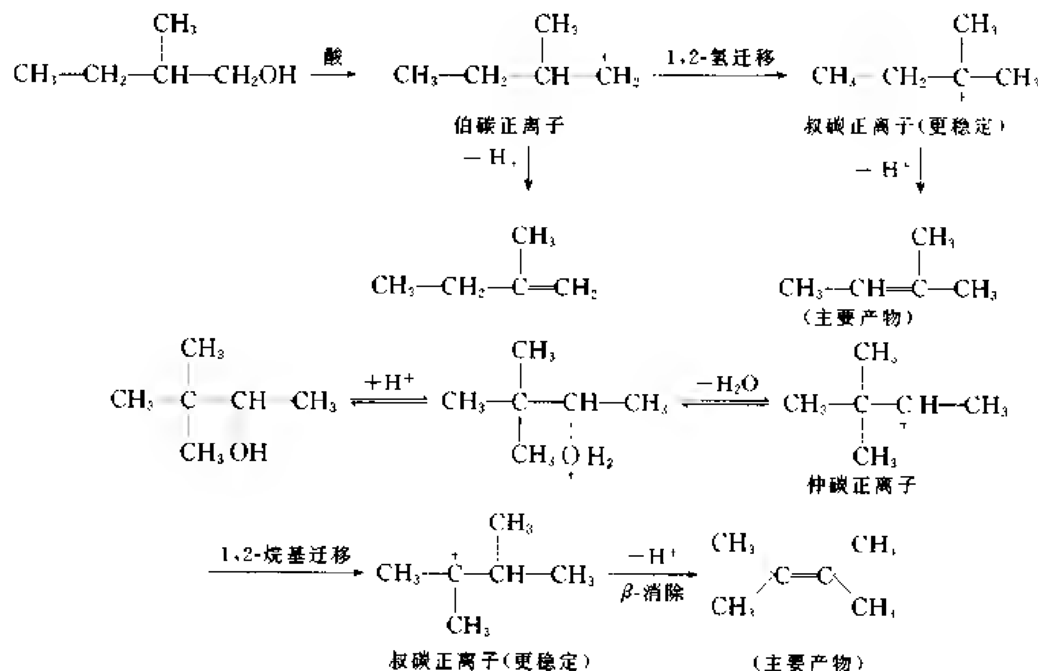
常用的脱水剂除浓硫酸外，还有氧化铝。用氧化铝作脱水剂时反应温度要求较高（360℃），但它的优点是脱水剂经再生后可重复使用，且反应过程中很少有重排现象发生。例如，正丁醇在 75% H_2SO_4、140℃脱水时，主要产物不是 1-丁烯，而是 2-丁烯；但用氧化铝作脱水剂产物是纯的 1-丁烯。



这个现象可以用E1历程来说明。在硫酸中，醇先质子化，形成一个较好的离去基团H_2O，而产生碳正离子，接着通过1,2-迁移[1]，形成一个更稳定的碳正离子，然后再按查依采夫规则脱去一个β氢原子。

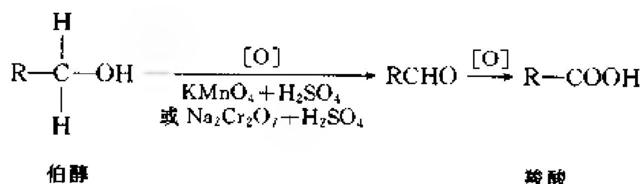


这种双键的重排现象，在用硫酸脱水时是常见的。又例如：

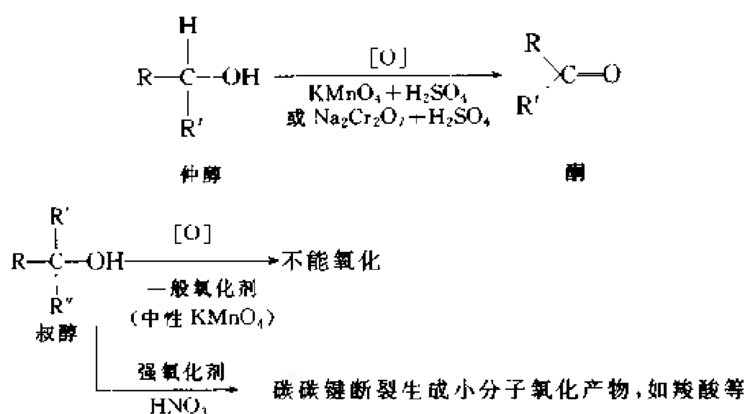


10.4.5　氧化和脱氢

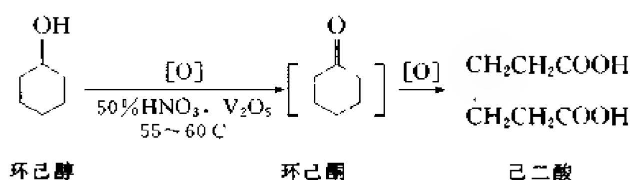
伯醇和仲醇分子中，与羟基直接相连接的碳原子上都连有氢原子，这些氢原子由于受相邻羟基的影响，比较活泼易被氧化。常用的氧化剂为高锰酸钾或铬酸（H_2CrO_4可由重铬酸钠$Na_2Cr_2O_7$或氧化铬CrO_3加硫酸制取）。伯醇氧化先生成醛，醛继续氧化生成羧酸。仲醇氧化则生成酮。这些产物的碳原子数都与原来的醇相同。叔醇分子中，和羟基相连的碳原子上没有氢原子，在上述氧化条件下不被氧化。如在剧烈条件下氧化（例如在硝酸作用下），则碳链断裂，生成含碳原子数较少的产物。



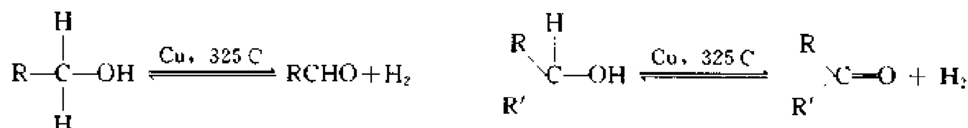
[1] 所谓1,2-迁移，是指重排反应中迁移的基团，是从相邻的一个原子移向相邻的另一个原子。



脂环醇氧化也先生成酮，进一步以强氧化剂氧化，则碳碳键断裂而生成含同碳数的二元羧酸。例如：



伯醇和仲醇也可以通过脱氢反应而得到相应的醛、酮等氧化产物。一般是把它们的蒸气在300～325℃下通过铜或铜铬氧化物催化剂使脱氢生成醛或酮（参见 11.2.1）。

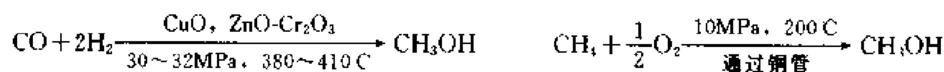


由于伯、仲、叔醇氧化后所生成的产物不同，因此，根据氧化产物的结构，可以区别它们。

10.5 重要的醇

10.5.1 甲醇

甲醇最早由木材干馏而得，故称木精。近代工业上以合成气（$CO+2H_2$）或天然气（甲烷）为原料，在高温、高压和催化剂存在下合成。

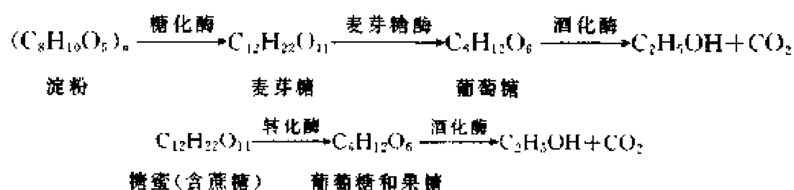


甲醇为无色液体，易燃，爆炸极限 6.0%～36.5%（体积）。有毒性，甲醇蒸气与眼接触可引起失明，饮用亦可致盲。

甲醇用途很广，主要用来制备甲醛以及在有机合成工业中用作甲基化剂和溶剂，也可加入汽油或单独用作汽车或飞机的燃料。

10.5.2 乙醇

乙醇俗称酒精。我国古代就知道谷类用曲发酵酿酒。目前工业上用乙烯为原料来大量生产乙醇，但用发酵方法仍是工业上生产乙醇的方法之一。发酵法所用原料应为含有大量淀粉的物质（如甘薯、谷物等）或制糖工业的副产物——糖蜜。发酵是一个复杂的通过微生物进行的一种生物化学过程，大致步骤可概括如下（参见 18.5.1）。



在发酵液中乙醇的含量约为 10%～15%，将它进行分馏，可以得到浓度较高的溶液，但最高只能得到 95.6%的乙醇。分馏后的残余液叫做杂醇油，内含 7%正丙醇，24%异丁醇，68%异戊醇，以及 2-甲基-1-丁醇等。杂醇油经酯化后可用作溶剂、香料。

95.6%乙醇溶液还含有 4.4%水分，它是个沸点为 78.15℃的共沸混合物，在沸点时蒸出的仍是同样比例的组分，所以利用分馏法不能将 4.4%的水分除去。实验室中要制备无水乙醇（或称绝对乙醇），可将 95.6%乙醇先与生石灰（CaO）共热、蒸馏得到 99.5%乙醇，再用镁处理除去微量水分而得 99.95%乙醇。工业上无水乙醇的制法是先在 95.6%乙醇中加入一定量的苯，再进行蒸馏。先蒸出的是苯、乙醇和水的三元共沸物（沸点 64.85℃，含苯 74.1%，乙醇 18.5%，水 7.4%），然后蒸出苯和乙醇的二元共沸物（沸点 68.25℃，含乙醇 32.41%，苯 67.59%），最后可得完全无水乙醇（沸点 78.3℃）。绝对无水的乙醇常称为无水乙醇或称为绝对乙醇。检验乙醇中是否含有水分，可加入少量无水硫酸铜，如呈现蓝色（生成 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$）就表明有水存在。

乙醇能与 $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$ 形成 $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ 或 $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ 结晶络合物，称为结晶醇。低级醇也都有与氯化钙等无机盐形成络合物的性质，所以实验室中常用的干燥剂——无水氯化钙不能用来使醇脱水干燥。乙醇是重要的工业原料，但也是酒类的原料，为了防止供应工业价廉的乙醇被用作配制酒类，常加入少量有毒、有臭味或有色物质（如甲醇、吡啶、染料），掺有这些物质的酒精，叫做变性酒精。

乙醇的用途极广，是各种有机合成工业的重要原料，也是常用的溶剂。70%～75%乙醇的杀菌能力最强，用作防腐、消毒剂。

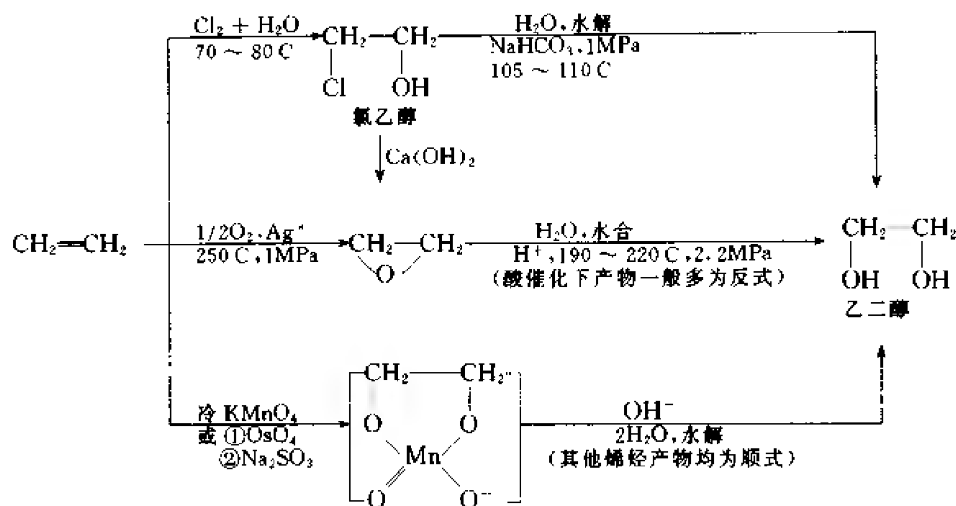
乙醇易燃，它的蒸气爆炸极限为 3.28%～18.95%，闪点 14℃，使用时须注意安全。

10.5.3　乙二醇

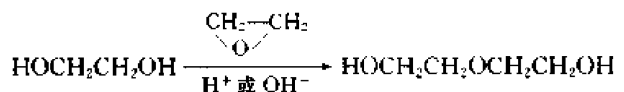
乙二醇俗称甘醇，是多元醇中最简单、工业上最重要的二元醇。它可从乙烯制备，目前工业上普遍采用由环氧乙烷水合的方法。

在微量 H^+ 或 OH^- 存在下，乙二醇可与环氧乙烷作用生成一缩二乙二醇（二甘醇）和三缩三乙二醇（三甘醇）。它们分别可以看作是两分子乙二醇脱去一分子水，或三分子乙二醇脱去两分子水的缩合产物，如再继续与多个分子环氧乙烷作用，则生成由更多乙二醇分子缩合而成的

高聚体的混合物，称为聚乙二醇。

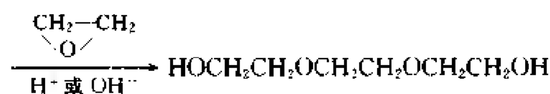


*以 Ag 为主催化剂，另加钙、钡、锶等碳酸盐作助催化剂。



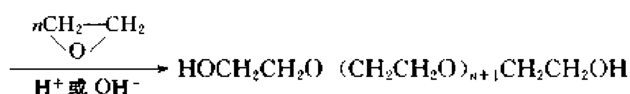
$$HOCH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+ 或 OH^-]{\text{环氧乙烷}} HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

乙二醇（甘醇）　　　　二甘醇



$$\xrightarrow[H^+ 或 OH^-]{\text{环氧乙烷}} HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

三甘醇

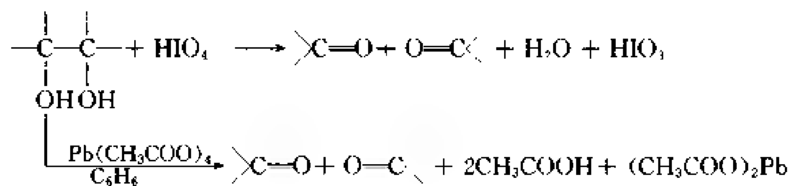


$$\xrightarrow[H^+ 或 OH^-]{n\,\text{环氧乙烷}} HOCH_2CH_2O\ (CH_2CH_2O)_{n+1}CH_2CH_2OH$$

聚乙二醇

按反应时条件的不同，得到的聚乙二醇的平均相对分子质量也不同，低的只有二三百，高的可达六七千。商业上往往以不同的牌号代表一定平均相对分子质量的商品。聚乙二醇工业上用途很广，可以用作乳化剂、软化剂以及气体净化剂（脱硫、脱 CO_2）等。

1，2-二醇被高碘酸或四乙酸铅氧化时，则连有羟基的两个碳原子的C—C键断裂而生成醛、酮、羧酸等产物（凡相邻碳原子上连接有两个或多个—OH基的化合物也能发生同样的氧化反应）。

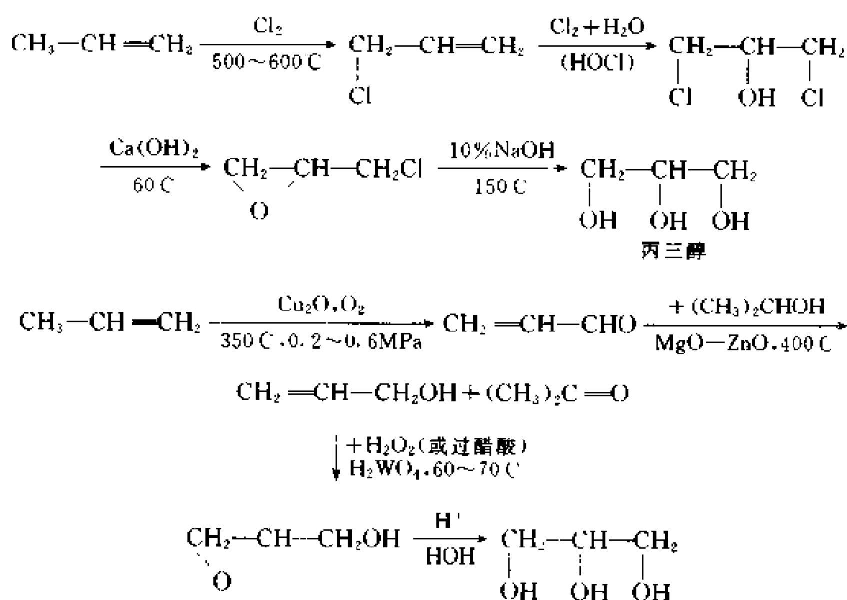


这一反应定量地进行，可用来定量测定1，2-二醇含量。

乙二醇是带有甜味但有毒性的粘稠液体，因分子中含有两个羟基以氢键相互缔合，所以乙二醇的沸点、相对密度（见表10-2）均比同碳数的一元醇高。乙二醇可与水混溶，但不溶于乙醚。含40%（体积）乙二醇的水溶液，冰点为−25℃，60%（体积）的水溶液的冰点为−49℃，由于水溶液的冰点低，在水中的溶解度又大，因此，乙二醇是很好的防冻剂。由于乙二醇的沸点高（197℃），所以它是一个高沸点溶剂。乙二醇也是合成聚酯纤维涤纶、乙二醇二硝酸酯炸药等的原料。聚乙二醇醚类 $RO\{CH_2CH_2O\}_nH$ 是一类非离子型表面活性剂。

10.5.4 丙三醇

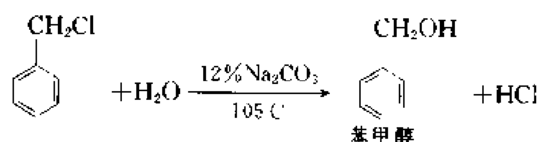
丙三醇俗称甘油。它是一个重要的三元醇，以酯的形式广泛存在于自然界中。油脂的主要成分就是丙三醇的高级脂肪酸酯（见13.11.5）。丙三醇最早就是由油脂水解来制备。近代工业上以石油热裂气中的丙烯为原料，用氯丙烯法（氯化法）或丙烯氧化法（氧化法）来制备。



甘油是有甜味的粘稠液体，因分子中含有的三个羟基都可形成氢键，所以它的沸点比乙二醇更高。甘油与水可混溶，吸湿性强，能吸收空气中水分，不溶于乙醚、氯仿等有机溶剂，对石蕊试剂呈中性反应。甘油在工业上用途极为广泛，可用来制造三硝酸甘油酯用作炸药或医药，也可用来合成树脂，在印刷工业、化妆品工业、烟草工业中作为润湿剂。

10.5.5 苯甲醇

苯甲醇俗称苄醇。它是一个最重要最简单的芳醇，存在于茉莉等香精油中。工业上可从苯氯甲烷在碳酸钾或碳酸钠存在下水解而得。



苯甲醇为无色液体，具芳香味，微溶于水，溶于乙醇、甲醇等有机溶剂。苯甲醇分子中的

羟基连接在苯环侧链上，具有脂肪族醇羟基的一般性质，但因受苯环的影响而性质活泼，易发生取代反应。苯甲醇具微弱的麻醉作用，在医药上，例如目前使用的青霉素稀释液就含有 2%的苄醇，可减轻注射时疼痛。此外，在香料工业中也有广泛的应用。

10.6 硫醇

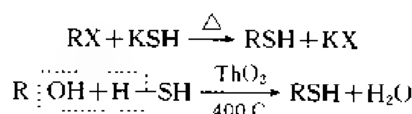
醇分子中的氧原子为硫原子所代替而形成的化合物，叫做硫醇。硫酸（R—SH）也可看作是烃分子中的氢原子被氢硫基 SH（通称巯基）所取代的化合物。硫醇的命名与醇相似，只须把"醇"字改称为"硫醇"。例如：

CH_3SH	C_2H_5SH	$CH_3—CH(SH)—CH_3$
甲硫醇	乙硫醇	异丙硫醇
熔点 123℃，沸点 6℃	熔点 −144℃，沸点 37℃	熔点 131℃，沸点 58℃

$CH_3CH_2CH_2SH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2SH$
正丙硫醇	正丁硫醇
熔点 −113℃，沸点 67℃	熔点 −116℃，沸点 98℃

10.6.1 硫醇的制法

硫醇存在于原油和石油产品中。卤烷与氢硫化钾作用或醇的蒸气与硫化氢混和后在 400℃下通过氧化钍都可制得硫醇。



$$RX + KSH \xrightarrow{\triangle} RSH + KX$$

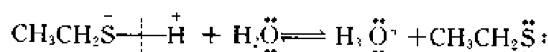
$$R\text{:}OH + H\text{:}SH \xrightarrow[400℃]{ThO_2} RSH + H_2O$$

10.6.2 硫醇的性质

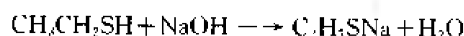
硫与氧同属周期表ⅥA 族元素，它们的电负性不同，因此，硫醇的性质与醇既有类似也有差别。例如，ROH 易形成氢键，有缔合现象，而 RSH 很难形成氢键，不能缔合，不溶于水。硫醇相对分子质量大于同碳原子数的醇类，但沸点反而低于相应的醇（乙硫醇沸点 37℃、乙醇沸点 78.3℃），就是由于硫醇不能形成氢键的缘故。又如，低级醇有酒味而低级硫醇有恶臭味，空气中含有 5×10^{10}分之一（体积）的硫醇，即可被人嗅觉。因此，硫醇是一种臭味剂，即可以把它加入有毒气体如煤气中，以便检查管道是否漏气。

在化学性质上，硫醇与醇也有所区别。

（1）弱酸性　硫醇的酸性比醇大，例如 C_2H_5SH $pK_a=10.5$，而 C_2H_5OH $pK_a=17$，所以硫醇能与氢氧化钠（或钾）成盐，称为硫醇盐。



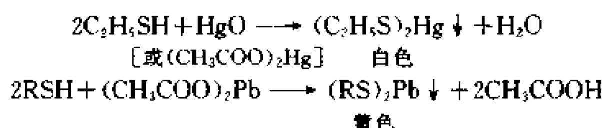
$$CH_3CH_2\overset{-}{S}—\overset{+}{H} + H_2\ddot{O} \rightleftharpoons H_3\ddot{O}^+ + CH_3CH_2\ddot{S}\text{:}^-$$



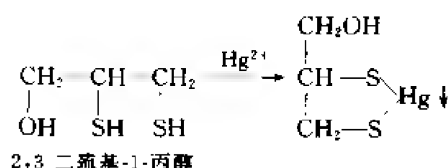
$$CH_3CH_2SH + NaOH \longrightarrow C_2H_5SNa + H_2O$$

硫醇酸性较醇强的原因，可能是由于硫原子大于氧原子而比较容易极化，使质子容易离解。在石油炼制中常用氢氧化钠来洗涤以除去所含硫醇。硫醇不仅能与碱金属生成盐，还可与重金

属汞、铜、银、铅等形成不溶于水的硫醇盐。例如：

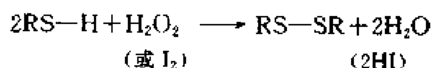


这反应不仅可用来鉴定硫醇，而且可用作重金属 Pb、Hg、Sb 等中毒的解毒剂。例如 2,3-二巯基-1-丙醇可和汞生成一个稳定的环硫化合物，因此，它在人体内可起解毒作用。



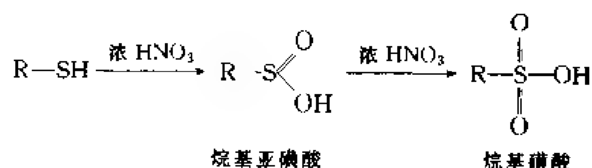
由于它也可以和有机砷化合物中的砷形成稳定的环状化合物，所以它也是砷路易斯毒气（$ClCH=CHAsCl_2$）的解毒药。

（2）氧化反应　硫醇易被缓和的氧化剂（如 H_2O_2、NaIO、I_2 或 O_2）氧化为二硫化物。

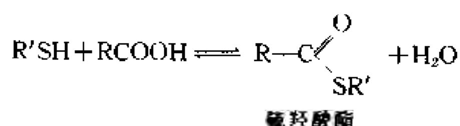


这个反应可以定量地进行，因此可用来测定巯基化合物的含量。在石油工业中，利用这个反应所生成的二硫化物无酸性以避免硫醇的酸性腐蚀，并可同时脱去硫醇的恶臭味。

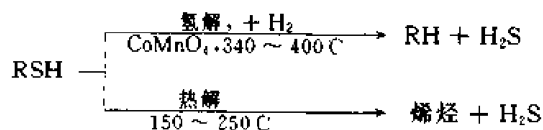
硫醇与强氧化剂（如 HNO_3、$KMnO_4$）作用，可被氧化生成磺酸。



（3）酯化反应　与醇相似，硫醇也可和羧酸发生酯化反应。



（4）分解反应　硫醇可发生氢解和热解反应，这反应在工业上可用来脱硫。



（二）醚

10.7　醚的构造、分类和命名

醚可以看作是醇羟基的氢原子被烃基取代后的生成物。醚的通式为 R—O—R′、Ar—O—R 或 Ar—O—Ar。醚分子中的氧基—O—也叫做醚键。按它所连接的烃基结构和方式不同，醚可

分类如下：

醚
- 饱和醚
  - 单醚——R=R′。例如：CH_3-O-CH_3
  - 混醚——R≠R′。例如：$CH_3-O-C_2H_5$
- 不饱和醚——R为不饱和烃基。例如：$CH_3-O-CH_2CH=CH_2$
- 芳醚——RO或ArO与芳烃基相连接。例如：$CH_3-O-C_6H_5$、$C_6H_5-O-C_6H_5$
- 环醚——二价烃基的两端与醚键相连接。例如：CH_2-CH_2（以 O 相连成环）
- 硫醚——硫原子置换氧原子与两个烃基相连接。例如：CH_3-S-CH_3

简单的醚，一般都用习惯命名法命名，即将氧（或硫）原子所连接的两个烃基的名称，按小的在前，大的在后，写在“醚”字之前。芳醚则将芳烃基放在烷基之前来命名。单醚可在相同烃基名称之前加“二”字（“二”字可以省略）。比较复杂的醚，可用系统命名法命名：取碳链最长的烃基作为母体，以烷氧基作为取代基，称为某烷氧基（代）某烷（参见表10-3）。

烷氧基的命名，可在相应的烃基名称之后加上字尾“氧”字来称呼。例如：

CH_3-O-	甲氧基	$CH_3CH_2CH(CH_3)-O-$	仲丁氧基
CH_3CH_2-O-	乙氧基	$(CH_3)_3C-O-$	叔丁氧基
$CH_3CH_2CH_2-O-$	丙氧基	$C_6H_5CH_2-O-$	苄氧基
$CH_2=CH-CH_2-O-$	烯丙氧基	$-OCH_2O-$	甲二氧基
$(CH_3)_2CH-O-$	异丙氧基	$-OCH_2CH_2O-$	乙二氧基
$(CH_3)_2CH-CH_2-O-$	异丁氧基		

表 10-3　醚的名称和物理常数

化合物	习惯命名法	系统命名法	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 (d_4^{20})
CH_3-O-CH_3	(二)甲醚	甲氧基甲烷	−140	−24.9	0.661
$CH_3-O-C_2H_5$	甲乙醚	甲氧基乙烷		7.9	0.691
$C_2H_5-O-C_2H_5$	(二)乙醚	乙氧基乙烷	116	34.6	0.741
$(CH_3CH_2CH_2)_2O$	(二)丙醚	丙氧基丙烷	−122	90.5	0.736
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	(二)异丙醚	2-异丙氧基丙烷		68	0.735
$CH_3OCH_2CH_2CH_3$	甲正丙醚	甲氧基丙烷		39	0.733
$CH_3CH_2OCH=CH_2$	乙基乙烯基醚	乙氧基乙烯		36	0.763
$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	乙二醇二甲醚	1,2-二甲氧基乙烷		83	0.863
CH_2-CH_2（O 成环）	氧化乙烯，氧丙环，噁烷	环氧乙烷	−111.3	10.7	0.8969(d_4^0)
$O(CH_2CH_2)_2O$	1,4-二氧六环，二噁烷	1,4-二氧杂环己烷	11	101	1.036
$C_6H_5-O-CH_3$	茴香醚，苯甲醚	甲氧基苯	−37	154	0.994
$C_6H_5-O-C_6H_5$	二苯醚	苯氧基苯	27	258	1.0728

此外，由于烃基的异构和官能团位置的不同，还可引起醚的同分异构现象（构造异构现象）。例如，分子式为 $C_4H_{10}O$ 的醚，有下列三种构造异构体。

$$CH_3OCH_2CH_2CH_3 \qquad CH_3CH_2OCH_2CH_3 \qquad CH_3OCH(CH_3)_2$$

丁醇的分子式也是 $C_4H_{10}O$，因此，相同碳原子数目的醇和醚也互为构造异构体。这种异构体是

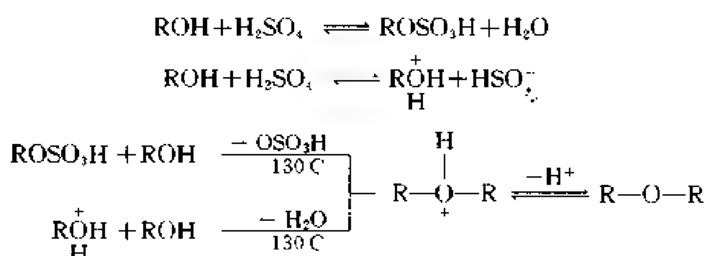
属于官能团不同的构造异构体。

10.8 醚的制法

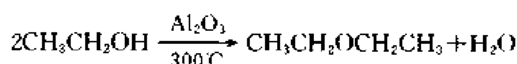
10.8.1 从醇去水

将等摩尔的醇和硫酸共热，在控制温度条件下（不超过150℃），发生两分子醇脱水反应而生成醚。如温度在170℃以上，则发生分子内脱水而生成烯烃。除硫酸外，也可以用芳香族磺酸、氯化锌、氯化铝、氟化硼等作催化剂。

从醇去水制醚的反应主要是亲核取代反应。在硫酸存在下，醇先生成硫酸氢酯或质子化的醇（鎓盐），然后另一分子醇作为亲核试剂，发生亲核取代反应而生成醚，由于叔碳正离子的稳定性比较大，所以叔醇按 S_N1 历程进行。



工业上也可将醇的蒸气通过加热的氧化铝催化剂来制取醚。例如：

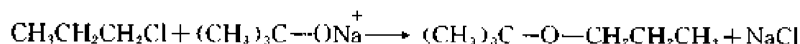


10.8.2 从卤烷与醇金属作用（威廉森合成法）

醇钠的烷氧基离子是个强亲核试剂，当卤烷与醇钠作用时烷氧基可取代卤烷中的卤原子而生成醚。这是一个双分子亲核取代反应，叫做威廉森合成法。这个合成法可用来合成单醚或混醚，但主要用来合成混醚。

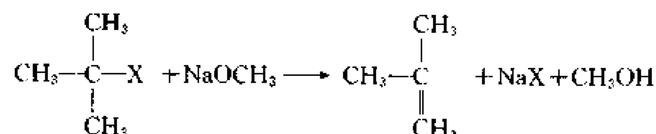


制备具有叔烃基的混醚时，应采用叔醇钠与伯卤烷作用：

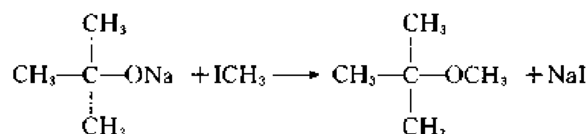


正丙基叔丁基醚(85%)

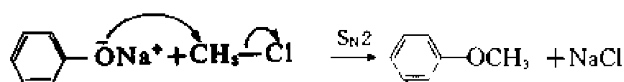
这里要避免采用叔卤烷为原料，因为叔卤烷在反应过程中会发生脱卤化氢而生成烯烃的副反应（消除反应）。例如：



而改用叔丁醇钠和 CH_3I 作用，则可制得甲基叔丁基醚。



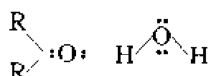
制备具有苯基的混醚时，应采用酚钠，例如，茴香醚只能用酚钠与伯卤烷（CH_3Cl）作用而得到：



10.9 醚的性质

10.9.1 醚的物理性质

除甲醚和甲乙醚为气体外，其余的醚大多是无色、有特殊气味、易流动的液体，相对密度小于1（见表10-3）。低级醚类的沸点比同碳原子数的醇类的沸点低得多。例如，$C_2H_5OC_2H_5$ 的沸点为34.6℃，而 C_4H_9OH 的沸点为117.7℃，这是因为醚分子中没有羟基，不存在由于氢键的生成而发生的缔合现象。但乙醚与丁醇在水中的溶解度相同，都是约8g/100g水，这是因为醚和醇一样也可以与水分子发生氢键缔合：



醚与水之间的氢键

醚一般只微溶于水，而易溶于有机溶剂。醚本身是一个很好的有机溶剂。

醚类化合物的红外吸收光谱，唯一可鉴别的特征是在1060～1300 cm^{-1} 范围内有强度大而且宽的C—O伸缩振动谱带，参见图10-5和图10-6。烷基醚在1060～1150 cm^{-1}；芳基醚和乙烯基醚在1200～1275 cm^{-1}[以及在1020～1075 cm^{-1}(较弱)]。

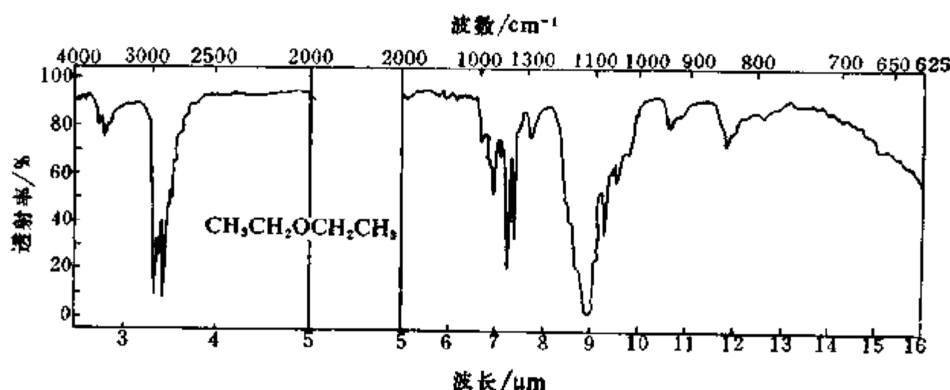


图10-5 乙醚的红外吸收光谱

10.9.2 醚的化学性质

醚分子的R—O—R键角，例如甲醚为110°，与水分子的H—O—H键角（104.5°）相似，都接近于109.5°，故一般认为醚分子中氧原子的价电子也是在 sp^3 杂化轨道上。

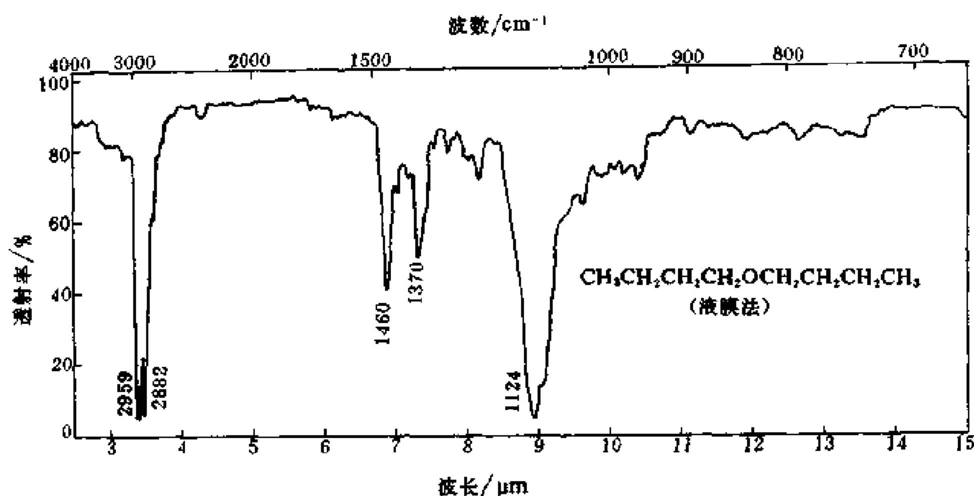


图 10-6 （二）正丁醚的红外吸收光谱

$1124\ cm^{-1}$：C—O 伸缩振动，$—CH_2—O—CH_2—$基特征；

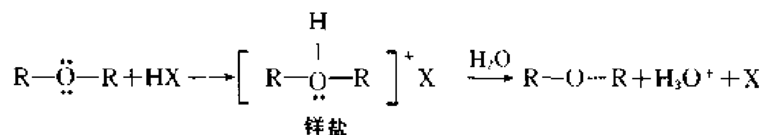
2959 和 $2882\ cm^{-1}$：CH_3 或 CH_2 中 C—H 伸缩振动；

$1460\ cm^{-1}$：CH_3 和 CH_2 中 C—H 变形振动；

$1370\ cm^{-1}$：CH_3 中 C—H 变形振动

醚的氧原子与两个烷基相连，分子的极性很小（例如，乙醚的偶极矩为 1.18 D），因此，它的化学性质比较不活泼，在常温下不与金属钠作用，对碱、氧化剂和还原剂都十分稳定。但能发生下列反应。

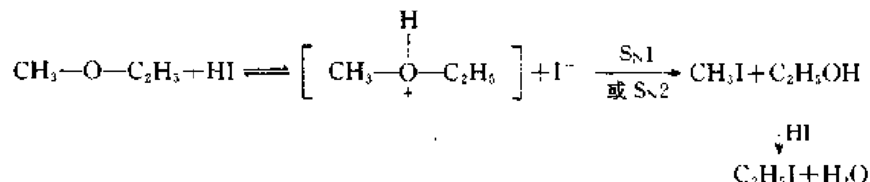
(1) 锌盐的生成和醚键的断裂　醚 $R—\ddot{O}—R$ 的氧原子上有未共用电子对，它是一个路易斯碱，在常温时能溶于强酸（如 H_2SO_4、HCl 等），形成锌盐。但醚的碱性很弱，生成的锌盐是一种弱碱和强酸所形成的盐，不稳定，遇水很快分解为原来的醚，利用这性质，可将醚从烷烃或卤烃等混合物中分离出来。



$$R—\ddot{O}—R + HX \longrightarrow \left[R—\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{\overset{|}{O}}}—R \right]^+ X \xrightarrow{H_2O} R—O—R + H_3O^+ + X$$

锌盐

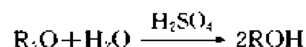
醚和浓酸（常用氢碘酸）共热，则醚键发生断裂生成碘烷和醇。在反应中，醚先生成锌盐，碘离子作为强亲核试剂进攻锌盐而使原来的醚键断裂。如在高温并有过量氢碘酸存在下，过量的氢碘酸又可与反应中所生成的醇作用，生成另一分子碘烷。



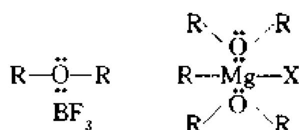
$$CH_3—O—C_2H_5 + HI \rightleftharpoons \left[CH_3—\underset{+}{\overset{H}{\overset{|}{O}}}—C_2H_5 \right] + I^- \xrightarrow[\text{或 } S_N2]{S_N1} CH_3I + C_2H_5OH \xrightarrow{HI} C_2H_5I + H_2O$$

醚键的断裂，往往是从含碳原子较少的烷基断裂下来与碘结合，这个反应可利用来使含有甲氧基的醚定量地生成碘甲烷，再将反应混合物中所生成的碘甲烷蒸馏出来，通入硝酸银的醇溶液中，由生成碘化银的含量来换算测定分子中 $CH_3O—$ 的含量（蔡塞尔法）。

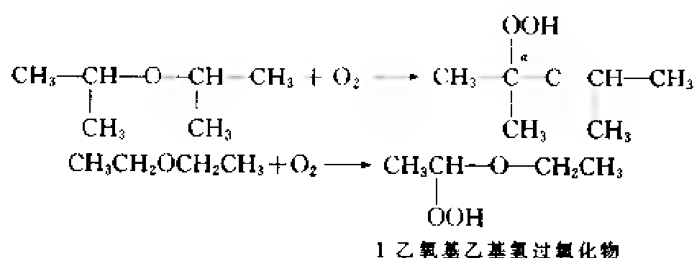
醚与稀硫酸在加压下加热可生成相应的醇：



醚除与强酸生成𬭩盐外，还可与三氟化硼、三氯化铝、溴化汞、溴化镁或格利雅试剂等化合物（它们都含有缺电子的原子）生成络合物。例如：



(2) 过氧化物的生成　醚对氧化剂较稳定，但与空气长期接触，可被空气氧化生成过氧化物。一般认为氧化发生在α碳氢键上，先生成下列结构的氢过氧化物，然后再转变为结构更复杂的过氧化物。例如：



1 乙氧基乙基氢过氧化物

过氧化物和氢过氧化物都不易挥发，蒸馏乙醚时，残留馏液中过氧化物浓度增加，受热后极易爆炸。蒸馏乙醚时，有时发生爆炸事故就是这个原因。因此，蒸馏乙醚时，不要完全蒸完，以免过氧化物过度受热而爆炸。在蒸馏乙醚之前，必须检验有无过氧化物存在，以防意外。检验方法如下：

(A) 用 KI-淀粉纸检验，如有过氧化物存在，KI 被氧化成 I_2 而使含淀粉纸变为蓝紫色。

(B) 加入 $FeSO_4$ 和 KCNS 溶液，如有红色$[Fe(CNS)_6]^{3-}$络离子生成，则证明有过氧化物存在。

除去过氧化物的方法如下：

(A) 加入还原剂如 Na_2SO_3 或 $FeSO_4$ 后摇荡，以破坏所生成的过氧化物。

(B) 在贮藏醚类化合物时，可在醚中加入少许金属钠或铁屑，以避免过氧化物形成。

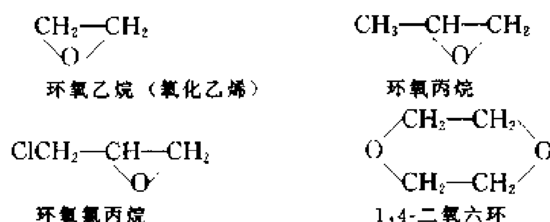
10.10　乙醚

乙醚为无色液体，比水轻（见表 10-3），100 g 水中可溶解 8 g，易燃，爆炸极限为 1.85%～36.5%（体积），操作时必须注意安全。乙醚蒸气比空气重 2.5 倍，实验时反应中逸出的乙醚应引入水沟排出户外。乙醚的极性小，较稳定。乙醚能溶解许多有机物质，如树脂、油脂、硝化纤维等，是一个常用的良好有机溶剂和萃取剂。它具有麻醉作用，在医药上可作麻醉剂。

普通实验用的乙醚常含有微量的水和乙醇，在有机合成中所需用的无水乙醚，须由普通乙醚用氯化钙处理后，再用金属钠丝处理以除去所含微量的水和醇。

10.11 环醚

碳链两端或碳链中间两个碳原子与氧原子形成环状结构的醚，称为环醚。例如：

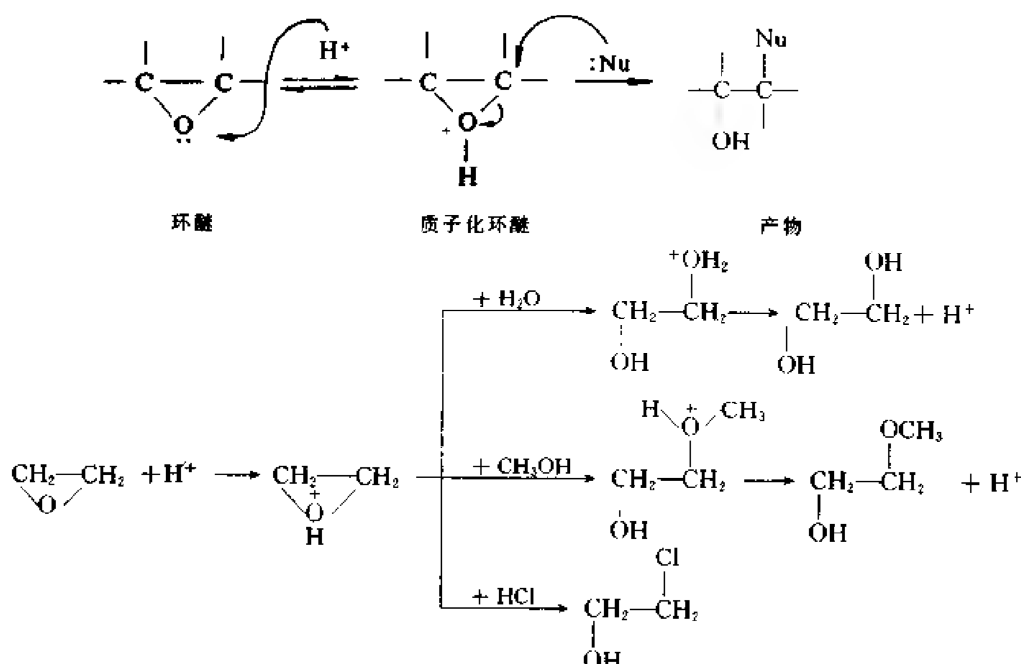


其中五元环和六元环的环醚，性质比较稳定。三元环的环醚，由于环易开裂，容易与各种不同试剂发生反应而生成各种不同的产物，是环醚中结构最简单，但在合成上有广泛应用的重要合成原料。

10.11.1 环氧乙烷

从乙烯制备环氧乙烷的工业制法，在烯烃和醇章中已讨论过。

环氧乙烷为无色有毒气体，沸点11℃，易于液化，可与水混溶，也可溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，爆炸极限3.6%～78%（体积），使用时应注意安全。由于三元环存在张力，故环氧乙烷的化学性质很活泼，容易在酸或碱催化下与许多试剂作用而使环开裂，发生一系列反应。所以环氧乙烷在有机合成上是个重要的原料。例如，在酸催化下，它容易和水、醇、氢卤酸等反应而得各种开环产物。反应首先是环氧乙烷与H^+作用生成质子化的环氧乙烷，然后作为亲核试剂的水分子、醇分子或卤离子等向它进攻，则环开裂，生成相应的产物。



在碱催化下，环氧乙烷也容易发生开环反应，这些反应也是按S_N2历程进行的亲核取代反应，在亲核试剂HO^-、RO^-、NH_3、RMgX等作用下，生成相应的开环产物。

$$-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\ (\text{环氧，O 桥接}) \quad :Nu \longrightarrow -\underset{\underset{O}{|}}{C}-\overset{:Nu}{\overset{|}{C}}-$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \xrightarrow{OH^-} \underset{\underset{O}{|}}{CH_2}-\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

$$\xrightarrow{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}} \underset{\underset{O^-}{|}}{CH_2CH_2O}-CH_2\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}} \underset{\underset{O}{|}}{CH_2CH_2O}-CH_2CH_2O-CH_2\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

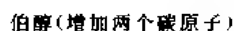
$$\uparrow n\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}$$

聚乙二醇(参见 10.5.3)

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \xrightarrow{NH_3} \underset{O^-}{CH_2}-\overset{\overset{+}{N}H_3}{\overset{|}{CH_2}} \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\overset{NH_2}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}} HN(CH_2CH_2OH)_2 \xrightarrow{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}} N(CH_2CH_2OH)_3$$

乙醇胺　　　　二乙醇胺　　　　三乙醇胺

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \xrightarrow{RMgX} \underset{\underset{OMgX}{|}}{CH_2}-\overset{R}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\overset{R}{\overset{|}{CH_2}} + Mg\begin{matrix}OH\\X\end{matrix}$$


伯醇(增加两个碳原子)

除上述反应外，环氧乙烷还可与酚(ArOH)、羧酸(RCOOH)、胺(RNH_2)、酰胺($RCONH_2$)等发生反应，生成相应的产物。

10.11.2　1,4-二氧六环

1,4-二氧六环又称二噁烷或1,4-二氧杂环己烷，可由乙二醇脱水或环氧乙烷二聚制备。

$$2HOCH_2-CH_2OH \xrightarrow{\text{发烟 } H_2SO_4} O\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2 \diagdown\\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup\end{matrix}O + 2H_2O$$

$$O\begin{matrix}\diagup CH_2\\ |\\ \diagdown CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2 \diagdown\\ |\\ CH_2 \diagup\end{matrix}O \xrightarrow[\triangle]{\text{稀 } H_2SO_4 \text{ 或 } H_3PO_4} O\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2 \diagdown\\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup\end{matrix}O$$

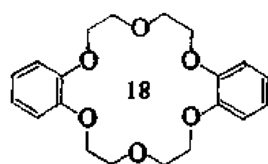
1,4-二氧六环为无色液体，能与水和多种有机溶剂混溶，由于它是六元环，故较稳定，是个优良的有机溶剂。

10.12　冠醚

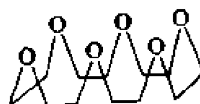
60年代末，化学家合成了一系列多氧的大环醚——叫做冠醚的新型化合物。由于它们的合

成方法简单而性能特异，引起了人们广泛的注意。冠醚可以看作是多分子乙二醇缩聚而成的大环化合物。例如，18-冠（醚）-6 可以看作是六个乙二醇分子缩聚而成。由于它们的结构像王冠，因此称为冠醚。

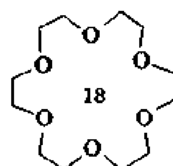
冠醚有特有的简化命名法：（1）把环上烃基名称和数目作为词头；（2）将组成大环的原子总数写在烃基词头之后，前后用一短横连接，并缀以“冠”字①；（3）在“冠”字后面再用一短横把多醚环中所含的氧原子数目作为词尾写出。文献上写出结构式时常将大环的原子总数写在结构式中间。例如：



二苯并-18-冠-6

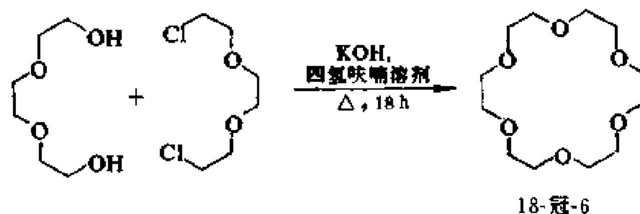


冠醚

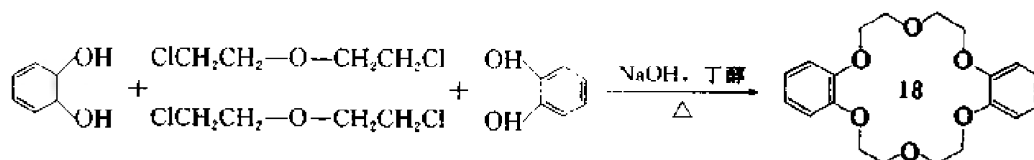


18-冠-6

冠醚的合成方法一般都比较简单。例如，18-冠-6 和二苯并-18-冠-6 的制法如下：



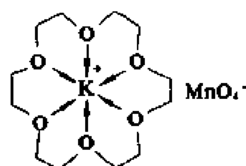
18-冠-6



2-氯乙基醚

二苯并-18-冠 6

在冠醚的大环结构中有空穴，且由于氧原子上含有未共用电子对，因此，可和金属正离子形成络合离子。各种冠醚的空穴大小不同。只有和空穴大小相当的金属离子才能进入空穴。例如，18-冠-6(空穴为 0.26～0.32 nm)可以与 $KMnO_4$(钾离子半径为 0.133 nm)形成络合物。

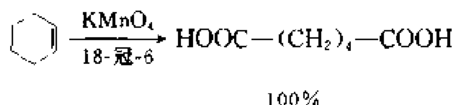


（蓝色溶液）

冠醚的这个性质可以利用来分离金属正离子，也可利用来使某些反应加速进行。例如，环

① 也可称作“冠（醚）”，但一般“醚”字可省略。

己烯用高锰酸钾氧化，因高锰酸钾不溶于环己烯，反应难于进行，产率不高，但加入18-冠-6后，反应即迅速进行。因为冠醚与高锰酸钾形成的络合物可溶于有机相（即环己烯）中，促进了氧化剂的相转移作用，使反应物可和氧化剂很好地接触，反应能顺利进行。



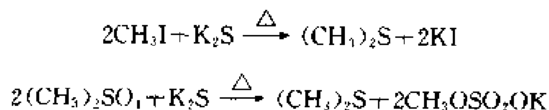
冠醚除用作络合剂外，还可作催化剂、离子选择性电极等，这方面有关的理论、生产、应用等问题，尚在不断研究和发展中。

10.13 硫醚

醚分子中的氧原子为硫原子所代替的化合物，叫做硫醚。可以用通式R—S—R′、R—S—Ar或Ar—S—Ar′来表示。硫醚的命名方法与醚相似，只须在“醚”字之前加一“硫”字即可。例如：



硫醚的制法与醚相似。单醚可由硫化钾与卤烷或烷基硫酸酯制备。

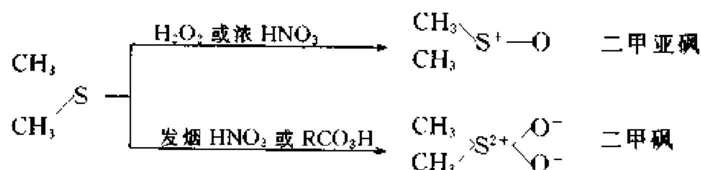


也可用硫醇金属与卤烷作用制得（参见威廉森合成法）。



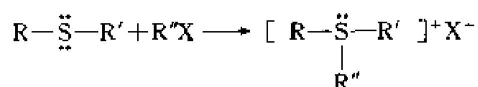
低级硫醚为无色液体，有臭味，沸点比相应的醚为高（CH_3OCH_3 沸点为-23.6℃，CH_3SCH_3 沸点为37.6℃），不能与水形成氢键，不溶于水。硫醚的化学性质相当稳定，但硫原子易形成高价化合物。

（1）氧化反应　硫醚在常温时用浓硝酸、三氧化铬或过氧化氢氧化可生成亚砜。在强烈氧化条件下，如用发烟硝酸、高锰酸钾、过氧羧酸氧化则生成砜。



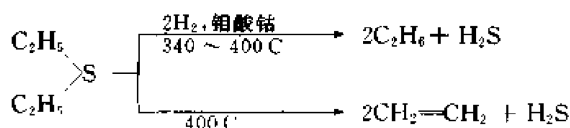
二甲亚砜为无色具有强极性的液体，沸点188℃，与水混溶，吸湿性很强，它是石油和高分子工业上常用的优良溶剂，也可用作脱硫剂。此外，如环丁砜 $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ |\\ CH_2—CH_2\end{matrix}\!\!>SO_2$ 是吸收 CO_2、H_2S、RSH 等的气体净化剂，苯丙砜 $\begin{matrix}C_6H_5\\ C_3H_7\end{matrix}\!\!>SO_2$ 是一个治疗麻疯病药物。

（2）锍盐的生成　硫醚与卤烷作用即生成锍盐。



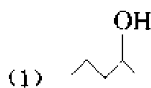
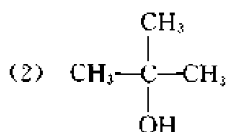
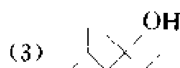
锍盐较稳定，易溶于水，能导电。在水中离解生成 [R—S(R)—R]$^+$和 X^-离子。

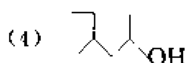
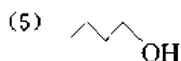
（3）分解反应　硫醚和硫醇相似，可发生氢解反应和热解反应。工业上借此反应用来脱硫。

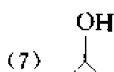
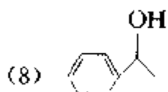


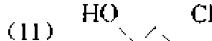
习　　题

1. 将下列化合物按伯、仲、叔醇分类，并用系统命名法命名。

（1） 　（2） 　（3） 

（4） 　（5） 　（6） 

（7） 　（8） 　（9） 

（10） 　（11） 

2. 预测下列化合物与卢卡斯试剂反应速度的次序。

（1）正丙醇　（2）2-甲基-2-戊醇　（3）二乙基甲醇

3. 比较下列各化合物在水中的溶解度，并说明其理由。

（1）$CH_3CH_2CH_2OH$　（2）$CH_2OH—CH_2—CH_2OH$

（3）$CH_3OCH_2CH_3$　（4）$CH_2OH—CHOH—CH_2OH$

（5）$CH_3CH_2CH_3$

4. 区别下列各组化合物：

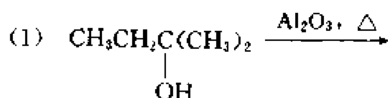
（1）$CH_2=CHCH_2OH$、$CH_3CH_2CH_2OH$ 和 $CH_3CH_2CH_2Cl$

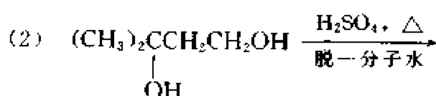
（2）$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$、$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 和 $(CH_3)_3COH$

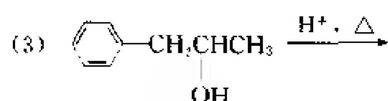
（3）α-苯乙醇和 β-苯乙醇

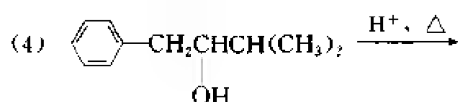
5. 顺-2-苯基-2-丁烯和 2-甲基-1-戊烯经硼氢化-氧化反应后，生成何种产物？

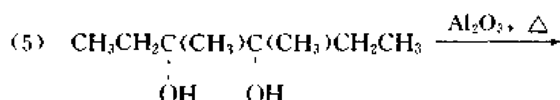
6. 写出下列化合物的脱水产物：

（1） 

（2） 

(3) 

(4) 

(5) 

7. 比较下列各组醇和 HBr 反应的相对速率：

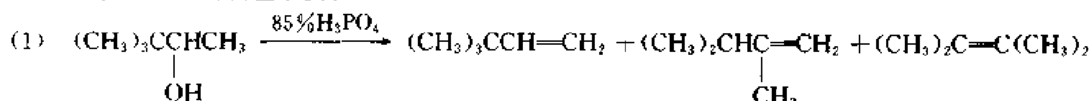
(1) 苄醇、对甲基苄醇和对硝基苄醇

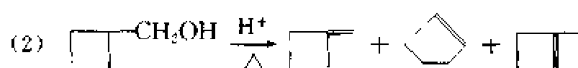
(2) 苄醇、α-苯基乙醇和 β-苯基乙醇

8. (1) 3-丁烯-2-醇与 HBr 作用可能生成哪些产物？试解释之。

(2) 2-丁烯-1-醇与 HBr 作用可能生成哪些产物？试解释之。

9. 用反应历程解释下列反应事实：

(1) 

(2) 

10. 用适当的格利雅试剂和有关醛酮合成下列醇（各写出两种不同的组合）。

(1) 2-戊醇　　(2) 2-甲基-2-丁醇

(3) 1-苯基-1-丙醇　　(4) 2-苯基-2-丙醇

11. 合成题：

(1) 甲醇，2-丁醇⟶2-甲基丁醇

(2) 正丙醇，异丙醇⟶2-甲基-2-戊醇

(3) 甲醇，乙醇⟶正丙醇，异丙醇

(4) 2-甲基丙醇，异丙醇⟶2，4-二甲基-2-戊烯

(5) 丙烯⟶甘油⟶三硝酸甘油酯

(6) 苯，乙烯，丙烯⟶3-甲基-1-苯基-2-丁烯

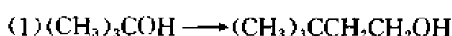
12. 完成下列转变：

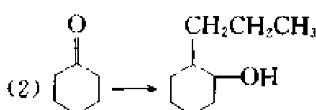
(1) 乙基异丙基甲醇⟶2-甲基-2-氯戊烷

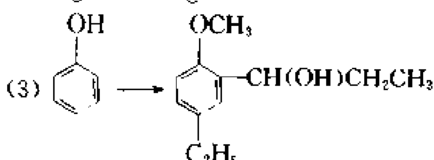
(2) 3-甲基-2-丁醇⟶叔戊醇（2-甲基-2-丁醇）

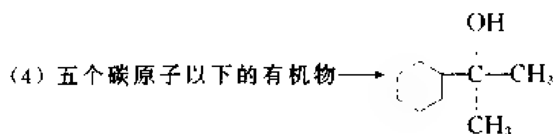
(3) 异戊醇⟶2-甲基-2-丁烯

13. 用指定原料合成下列化合物（其他试剂任用）。



(2) 

(3) 



14. 某醇 $C_5H_{12}O$ 氧化后生成酮，脱水则生成一种不饱和烃，将此烃氧化可生成酮和羧酸两种产物的混合物，试推测该醇的结构。

15. 从某醇依次和 HBr、KOH（醇溶液）、H_2SO_4、H_2O、$K_2CrO_7+H_2SO_4$ 作用，可得到 2-丁酮。试推测原化合物的可能结构，并写出各步反应式。

16. 有一化合物（A）的分子式为 $C_5H_{11}Br$，和 NaOH 水溶液共热后生成 $C_5H_{12}O$（B）。（B）具有旋光性，能和钠作用放出氢气，和浓硫酸共热生成 C_5H_{10}（C）。（C）经臭氧化和在还原剂存在下水解，则生成丙酮和乙醛。试推测（A）、（B）、（C）的结构，并写出各步反应式。

17. 新戊醇在 H_2SO_4 存在下加热可生成不饱和烃。将这不饱和烃臭氧化后，在锌粉存在下水解，就可得到一个醛和酮。试写出这反应的历程及各步反应产物的构造式。

18. 由化合物（A）$C_6H_{13}Br$ 所制得的格利雅试剂与丙酮作用可生成 2,4-二甲基-3-乙基-2-戊醇。（A）可发生消除反应生成两种互为异构体的产物（B）和（C）。将（B）臭氧化后，再在还原剂存在下水解，则得到相同碳原子数的醛（D）和酮（E）。试写出各步反应式以及（A）到（E）的构造式。

19. 写出下列醚的同分异构体，并按习惯命名法和系统命名法命名。

  (1) $C_4H_{10}O$　　　(2) $C_5H_{12}O$

20. 分离下列各组化合物：

  (1) 乙醚中混有少量乙醇

  (2) 戊烷、1-戊炔和 1-甲氧基-3-戊醇

21. 完成下列各组化合物的反应式：

  (1) 碘甲烷＋正丙醇钠 $\longrightarrow$?

  (2) 溴乙烷＋2-丁醇钠 $\longrightarrow$?

  (3) 正氯丙烷＋2-甲基-2-丁醇钠 $\longrightarrow$?

  (4) 2-甲基-2-氯丙烷＋正丙醇钠 $\longrightarrow$?

  (5) 苯甲醚＋HI $\xrightarrow{\triangle}$? ＋?

  (6) 苯基乙醚＋HNO_3 $\xrightarrow{H_2SO_4}$?

22. 合成题：

  (1) 乙烯，甲醇 $\longrightarrow$ 乙二醇二甲醚，三甘醇二甲醚

  (2) 乙烯 $\longrightarrow$ 二乙醇胺

  (3) 甲烷 $\longrightarrow$ 二甲醚

  (4) 丙烯 $\longrightarrow$ 异丙醚

  (5) 苯，甲醇 $\longrightarrow$ 2，4-二硝基苯甲醚

  (6) 乙烯 $\longrightarrow$ 正丁醚

23. 乙二醇及其甲醚的沸点随相对分子质量的增加而降低，试解释之。

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OCH_3
CH_2OH	CH_2OCH_3	CH_2OCH_3
沸点 197℃	沸点 125℃	沸点 84℃

24. 下列各醚和过量的浓氢碘酸加热，可生成何种产物？

  (1) 甲丁醚　　(2) 2-甲氧基戊烷　　(3) 2-甲基-1-甲氧基丁烷

25. 有一化合物的分子式为$C_6H_{14}O$，常温下不与金属钠作用，和过量的浓氢碘酸共热时生成碘烷、此碘烷与氢氧化银作用则生成丙醇。试推测此化合物的结构，并写出反应式。

26. 有一化合物的分子式为$C_7H_{16}O$，并知道它：

(1) 在常温下不和金属钠作用；

(2)和过量浓氢碘酸共热生成两种物质，经分析得知它们的组成为C_2H_5I和$C_5H_{11}I$。后者用氢氧化银处理后，所生成的化合物的沸点为138℃。

试按表10-2推测原化合物的结构并写出各步反应式。

27. 有一化合物的分子式为$C_{20}H_{21}O_4N$，与热的浓氢碘酸作用可产生CH_3I，表明有甲氧基存在。当此化合物4.24 mg用氢碘酸处理，并将所生成的CH_3I通入硝酸银的醇溶液，得到11.62 mg碘化银。问此化合物含有几个甲氧基？

28. 写出环氧乙烷与下列试剂反应的方程式：

(1) 有少量硫酸存在下的甲醇

(2) 有少量甲醇钠存在下的甲醇

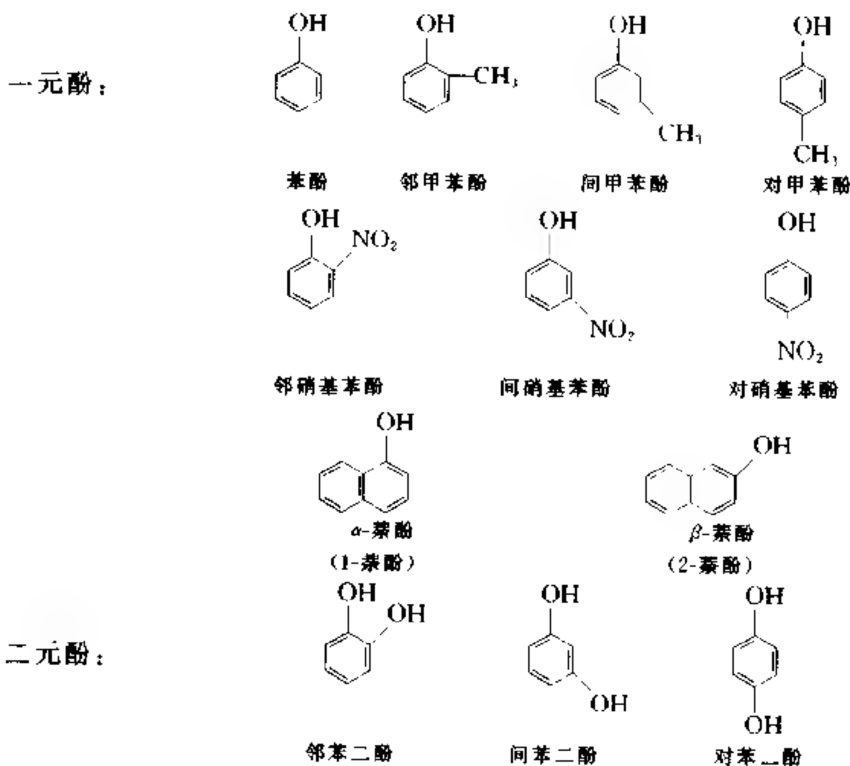
第十一章 酚 和 醌

(一) 酚

11.1 酚的构造、分类和命名

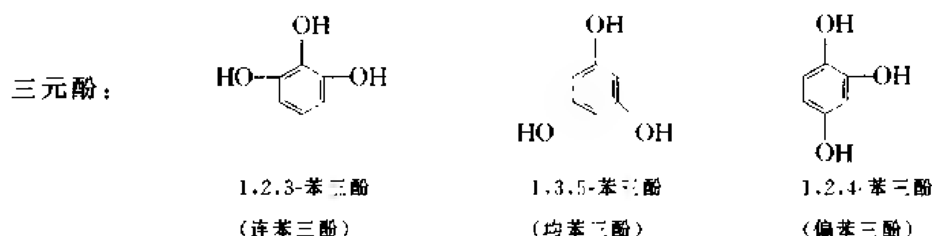
羟基直接连在芳环上的化合物称为酚。它的构造和性质与羟基连在芳环侧链上的芳醇不同。

按酚类分子中所含羟基的数目多少，可分为一元酚和多元酚。苯酚是酚类中最简单、最重要的一个。酚类命名时，一般以苯酚作为母体，苯环上连接的其他基团作为取代基。但当取代基的序列优先于酚羟基时，则按取代基的排列次序的先后[①]来选择母体（例如，$-SO_3H$ 在 $-OH$ 之前，所以 $HO-\langle\bigcirc\rangle-SO_3H$ 称为对羟基苯磺酸）。羟基直接连在稠环上的化合物，它们的命名与苯酚类相似。例如：



① 一般常用的取代基团的先后排列次序，通常按照下面顺序：
$-COOH$，$-SO_3H$，$-COOR$，$-COX$，$-CONH_2$，$-CN$，$-CHO$，$>C=O$，$-OH$(醇)，$-OH$(酚)，$-SH$，$-NH_2$，$-OR$，$-SR$。

三元酚：

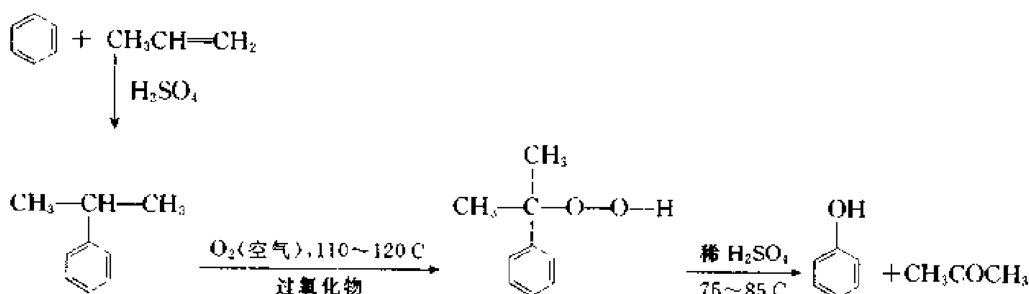


11.2 酚的制法

从煤焦油分馏所得的酚油（180～210℃）、萘油（210～230℃）馏分中含有苯酚和甲苯酚约28%～40%，可先经碱、酸处理，再减压蒸馏而分离。但产量有限，已远远不能满足工业的需要，现在都用合成方法大量生产。

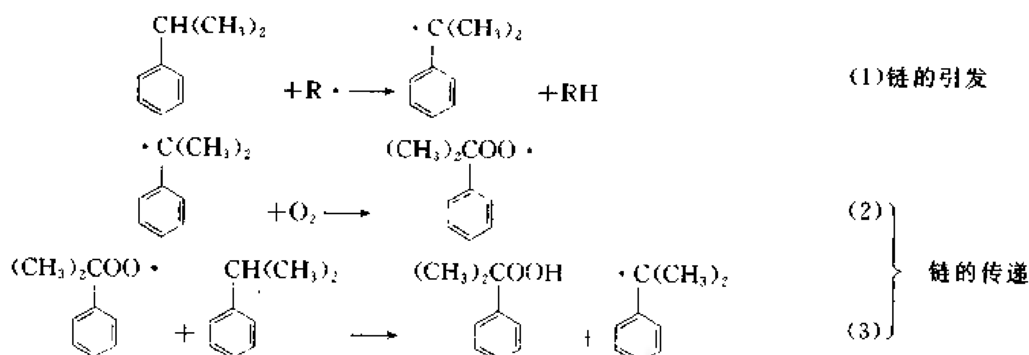
11.2.1 从异丙苯制备

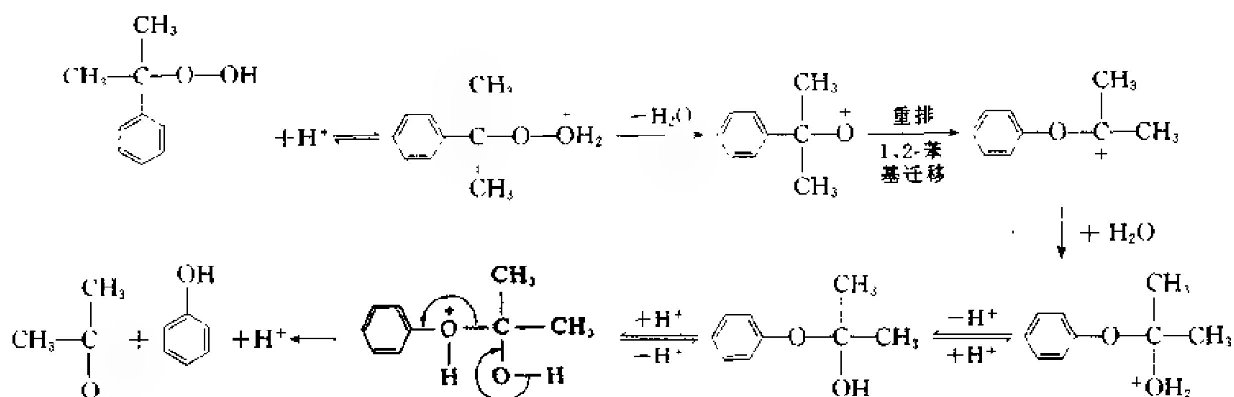
工业上目前大量生产苯酚的方法是以异丙苯（见6.5.1）在过氧化物或紫外线的催化下，使叔碳上的氢原子被空气氧化为氢过氧化异丙苯，再用稀硫酸使之分解生成苯酚和丙酮。



氧化反应一般在碱性条件下（pH8.5～10.5）和1%乳化剂（硬脂酸钠或蓖麻酸钠）存在下进行。此方法的优点是生产一吨苯酚可同时获得0.6吨丙酮。

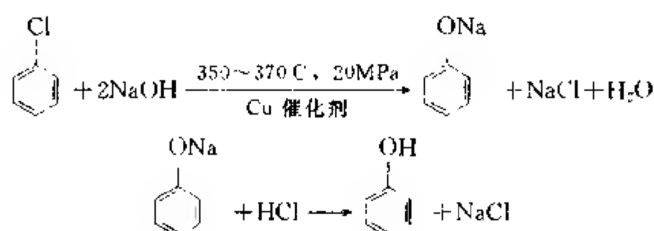
这里的氧化反应是个自由基反应。其反应历程可能是，在过氧化物引发下，异丙苯叔碳上的氢原子易被夺取而产生异丙苯自由基[反应式（1）]，这是一个在取代苄基的叔碳上有独电子的自由基，特别容易氧化而生成过氧化异丙苯自由基[反应式（2）]；它再与异丙苯作用而生成氢过氧化异丙苯和异丙苯自由基[反应式（3）]，如此连锁反应，直至氢过氧化异丙苯的浓度达到20%～30%时即停止氧化；得到的产物再以稀硫酸进行下一步分解。



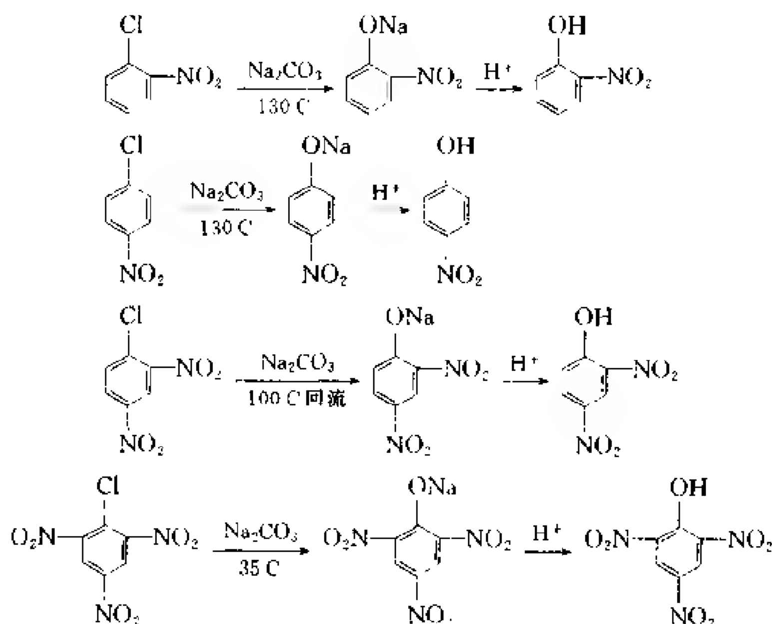


11.2.2 从芳卤衍生物制备

连在芳环上的卤素很不活泼，很难水解，需要高温和高压。例如，由氯苯制苯酚，需 350～370℃、20MPa，还需铜（$CuCl_2$ 或反应器的铜壁）作催化剂，才可被氢氧化钠水溶液（6%～10%）水解生成酚钠，再经酸化即得苯酚。

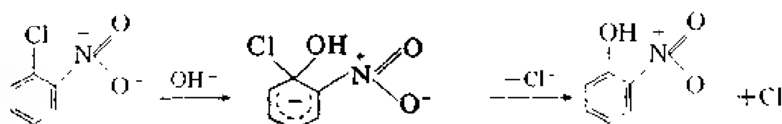


只有当卤原子的邻位或对位有强的吸电子基时，水解反应才比较容易进行。例如：



因此，由芳卤衍生物水解制酚的方法有一定的局限性。

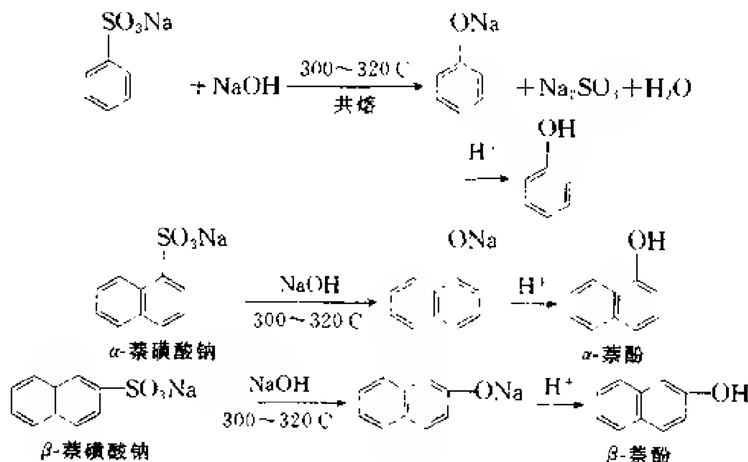
硝基对于邻位或对位上氯原子活泼性的这种影响，是由于降低了硝基氯苯在芳香族亲核取代反应过程中形成的中间体（即迈森海默络合物）的能量的缘故。



在氯原子的邻位或对位有吸电子基—NO_2，会使中间体的负电荷分散，中间体的稳定性增加，则有利于水解反应的发生。如果在邻位或对位有两个或三个硝基，中间体的负电荷更分散，稳定性更增加，所以更容易水解［见 15.4.4（1）］。

11.2.3　从芳磺酸制备

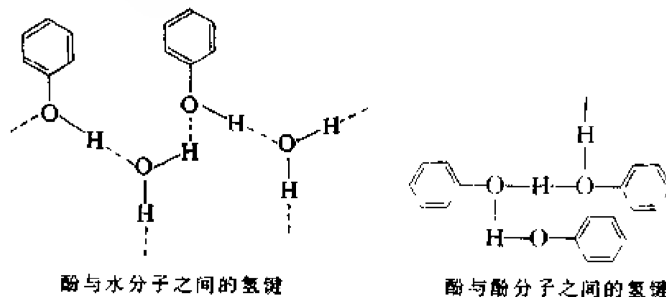
将芳磺酸钠盐与氢氧化钠共熔（称为碱熔）可以得到相应的酚钠，再经酸化，即得相应的酚。



碱熔法是最早用来合成苯酚的一种方法，它的优点是设备简单，产率高，产品纯度好。缺点是生产工序多，劳动强度大，较难实行自动化生产，且需消耗大量酸碱等无机化工原料，成本较高。同时因为反应在高温下进行，当环上已有—COOH、—Cl、—NO_2 等基团时，则副反应更多，所以此法的应用也有一定的限制。

11.3　酚的物理性质

酚大多数为结晶固体，少数烷基酚为高沸点液体（如间甲苯酚）。由于酚分子中含有羟基，它的物理性质与醇相似，酚分子之间或酚与水分子之间，可发生氢键缔合。因此，酚的沸点和熔点都比相对分子质量相近的烃高（例如，苯酚熔点 43℃，沸点 182℃；而甲苯熔点 −93℃，沸点 110.6℃），酚微溶于水，能溶于酒精、乙醚等有机溶剂。


酚与水分子之间的氢键　　　酚与酚分子之间的氢键

常见酚的物理常数见表 11-1。

表 11-1　酚的物理常数

名　称	构 造 式	熔点/℃	沸点/℃	溶解度 $g\cdot(100gH_2O)^{-1}$	pK_a
苯　酚	—OH	43	181	9.3	9.98
邻甲苯酚	CH_3 —OH	30	191	2.5	10.28
间甲苯酚	—OH CH_3	11	201	2.6	10.08
对甲苯酚	CH_3—⟨⟩—OH	35.5	202	2.3	10.14
4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚	$C(CH_3)_3$ H_3C—⟨⟩—OH $C(CH_3)_3$	70.0	147 (2666Pa)	难	
邻氯苯酚	Cl —OH	8	176	2.8	8.48
间氯苯酚	—OH Cl	33	214	2.6	9.02
对氯苯酚	Cl—⟨⟩—OH	43	220	2.7	9.38
邻硝基苯酚	NO_2 —OH	45	217	0.2	7.23
间硝基苯酚	—OH O_2N	96	分解	1.4	8.40
对硝基苯酚	O_2N—⟨⟩—OH	114	分解	1.7	7.15
2,4-二硝基苯酚	O_2N—⟨⟩—OH NO_2	113	分解	0.6	4.00
2,4,6-三硝基苯酚	NO_2 O_2N—⟨⟩—OH NO_2	122	分解 (300℃爆炸)	1.4	0.71
α-萘酚	OH	94	279	难	9.31
β-萘酚	—OH	123	286	0.1	9.55
邻苯二酚	OH —OH	105	245	45.1	9.48
间苯二酚	HO —OH	110	281	111	9.44
对苯二酚	HO—⟨⟩—OH	170	286	8	9.96

续表

名　称	构　造　式	熔点/℃	沸点/℃	溶解度 g·(100gH_2O)$^{-1}$	pK_a
1,2,3-苯三酚	OH —OH OH	133	309	62	7.0
1,2,4-苯三酚	OH HO—　—OH	140		易	
1,3,5-苯三酚	HO —OH HO	218	升华	1	

酚的红外吸收光谱和醇一样，由于O—H的伸缩振动，在3520～3100 cm^{-1}的同一区域中显示出一个强而宽的吸收带(缔合羟基)。但酚的C—O伸缩振动吸收带的位置和醇不同，可比较如下：

C—O	伸缩振动
酚	1230 cm^{-1}左右
醇	1050～1200 cm^{-1}

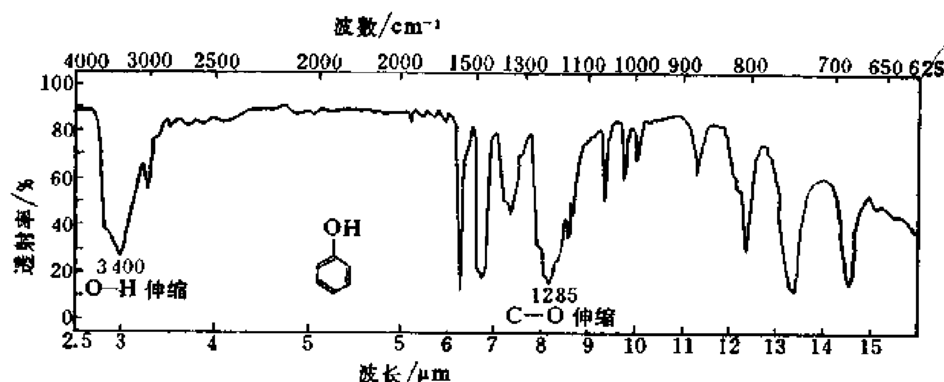


图 11-1　苯酚的红外光谱

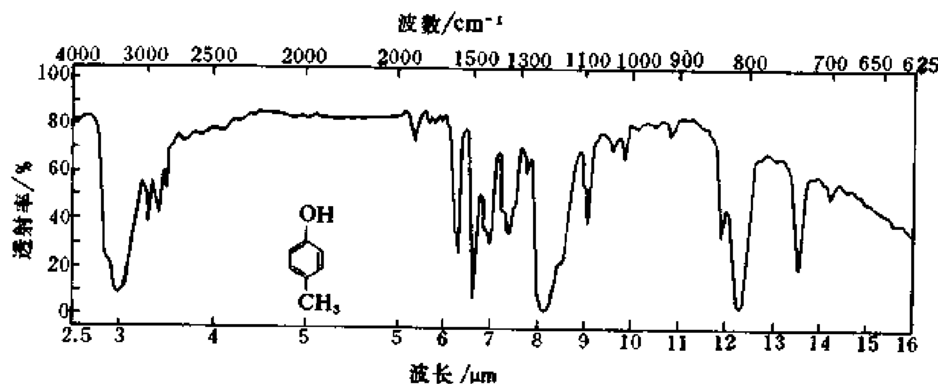


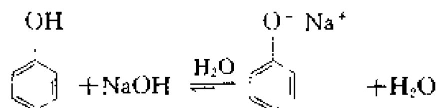
图 11-2　对甲苯酚的红外光谱

3300 cm^{-1}:O—H伸缩振动，氢键缔合；1610～1500 cm^{-1}：C═C（共轭）伸缩振动；
1232 cm^{-1}:C—O伸缩振动；813 cm^{-1}：对位二取代的苯，弯曲振动；
719 cm^{-1}:C—H(芳环)弯曲振动

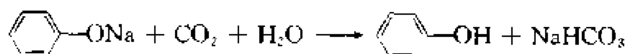
11.4 酚的化学性质

11.4.1 酚羟基的反应

(1) 酸性　苯酚的 $pK_a \approx 10$，它的酸性比醇强 (CH_3CH_2OH 的 $pK_a = 17$；环己醇的 $pK_a \approx 18$)。苯酚能溶解于氢氧化钠水溶液而生成酚钠。

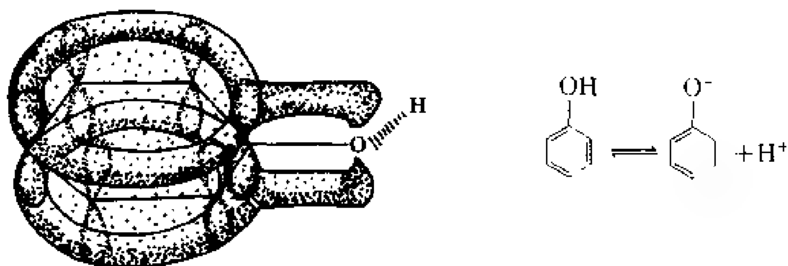


但苯酚的酸性比碳酸 ($pK_a = 6.38$) 弱，所以不能与碳酸氢钠作用生成盐。通入二氧化碳于酚钠水溶液，酚即游离出来。

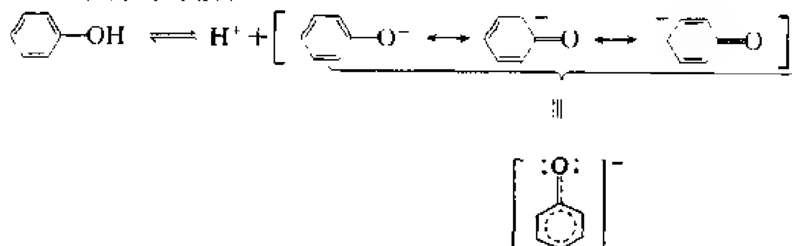


酚的这种能溶解于碱，而又可用酸将它从碱溶液中游离出来的性质，工业上常被用来回收和处理含酚污水。

酚为什么具有酸性呢？这与分子中芳环的影响有关。在苯酚分子中，氧原子的价电子是以 sp^2 杂化轨道参与成键的。酚羟基中氧原子上的一对未共用电子对所在的 p 轨道，与苯环的六个碳原子的 p 轨道是平行的，它们是共轭的，因此，由于氧原子上的部分负电荷离域而分散到整个共轭体系中，所以氧原子上的电子云密度降低，减弱了 O—H 键，有利于氢原子离解成为质子和苯氧负离子。且苯氧负离子上的负电荷可以更好地离域而分散到整个共轭体系中，使苯氧负离子比苯酚更稳定，因此酚容易离解出质子而呈酸性。可表示如下：

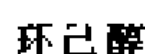


按照共振结构的写法：



离域的(共振稳定的)负离子

醇的负离子和酚不同，不发生离域现象，它是不稳定的，所以醇不易离解。



$$C_6H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$$

环己醇　　　　定域的负离子

既然酚的酸性是由苯环的影响而产生的，所以苯环上的不同取代基也将影响酚的酸性。当苯环上含有供电子基团时，可使取代苯氧负离子不稳定；当苯环上含有吸电子基团时，可使取代苯氧负离子更稳定。例如，对硝基苯酚由于$-NO_2$是一个吸电子基团，诱导效应和共轭效应都使羟基氧上的负电荷更好地离域而移向苯环，可以生成更稳定的对硝基苯氧负离子，所以对硝基苯酚的酸性比苯酚的酸性强。苯酚的邻、对位上硝基愈多，酸性愈强。

$$p\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}OH \longrightarrow H^+ + [\,p\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}O^- \longleftrightarrow O\text{=}C_6H_4\text{=}N^+(O^-)_2\,]$$



	苯酚	邻硝基苯酚	间硝基苯酚	对硝基苯酚
pK_a	9.98	7.23	8.40	7.15

	2,4-二硝基苯酚	2,4,6-三硝基苯酚
pK_a	4.00	0.71

(2) 酚醚的生成　酚与醇相似，也可生成醚。但因酚羟基的碳氧键比较牢固，一般不能通过酚分子间脱水来制备。通常是由酚金属与烷基化剂（如碘甲烷或硫酸二甲酯）在弱碱性溶液中作用而得。

$$C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + CH_3OSO_3Na$$



苯甲醚(茴香醚)

二芳基醚可用酚钠与芳卤衍生物作用制备，但因芳环上卤原子不活泼，需在铜催化下加热制得。

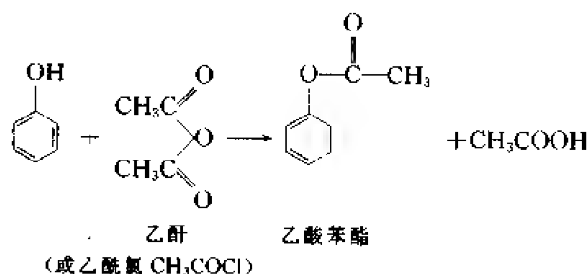
$$C_6H_5ONa + Br\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[210°C]{Cu} C_6H_5\text{-}O\text{-}C_6H_5 + NaBr$$

酚醚化学性质比酚稳定，不易氧化，而且酚醚与氢碘酸作用，又能分解而得到原来的酚。

$$C_6H_5OCH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$

在有机合成上，常利用暂时转变成醚的方法来“保护酚羟基”，以免羟基在反应中被破坏，待反应终了之后再将醚分解，恢复原来的羟基。

(3) 酯的生成　醇易与羧酸生成酯，酚与羧酸直接酯化比较难，一般须与酸酐或酰氯作用，才能生成酯。

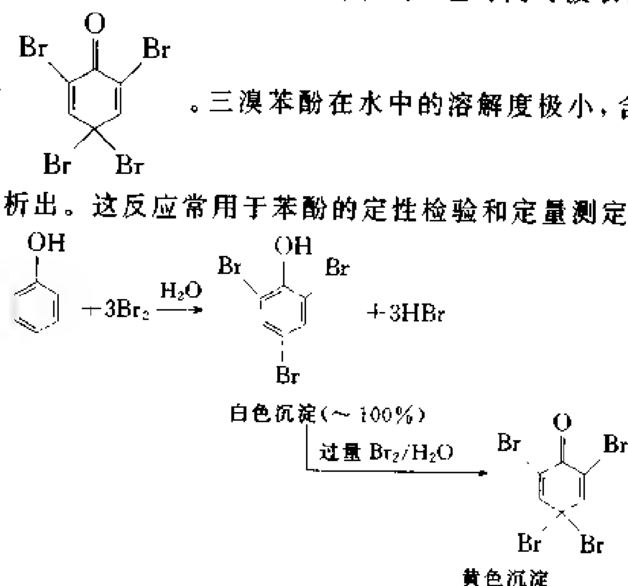


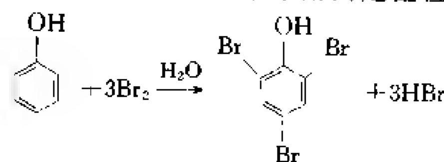
乙酐　　乙酸苯酯

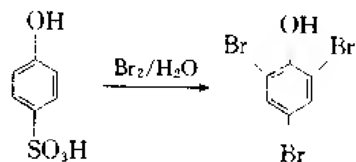
(或乙酰氯 CH_3COCl)

11.4.2　芳环上的亲电取代反应

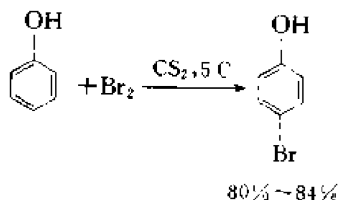
羟基是强的邻对位定位基，可使苯环活化。酚易在邻、对位发生卤化、硝化、磺化、烷基化等亲电取代反应。

(1) 卤化反应　酚很容易发生卤化。苯酚与溴水作用，立刻取代邻、对位的三个氢原子，生成 2,4,6-三溴苯酚的白色沉淀。邻、对位上有磺酸基团存在时，也可同时被取代。如溴水过量，则生成黄色的四溴衍生物沉淀 。三溴苯酚在水中的溶解度极小，含有 10μg/g 苯酚的水溶液，也能生成三溴苯酚析出。这反应常用于苯酚的定性检验和定量测定。

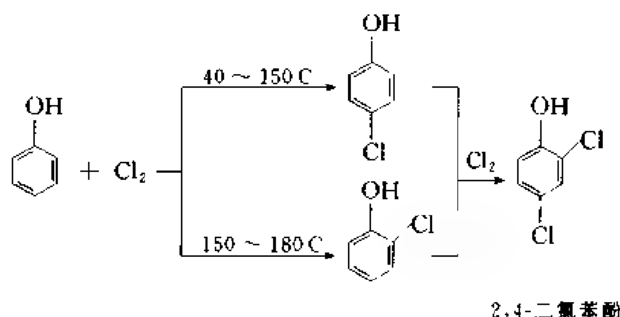




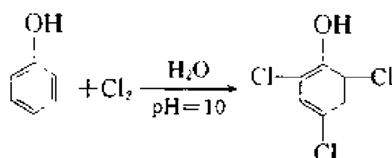
在低温下，于非极性溶剂(如 CS_2、CCl_4)中，控制溴不过量，则可生成一元取代物对溴苯酚。



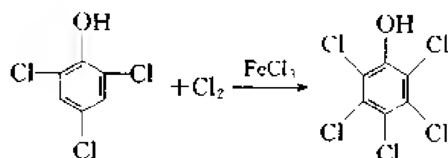
如不用溶剂，控制不同温度和氯用量，则可生成对氯苯酚、邻氯苯酚和 2,4-二氯苯酚。



在水溶液中，特别是 pH=10 时，即使用不到 3mol 的氯，也能得到 2,4,6-三氯苯酚。

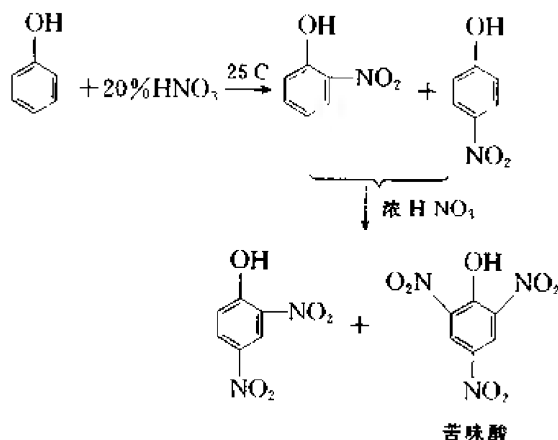


在三氯化铁存在下 2,4,6-三氯苯酚能进一步氯化成五氯苯酚。

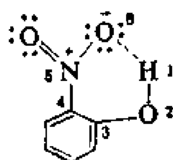


五氯苯酚是一种橡胶制品的杀菌剂，也是一种灭钉螺（防止血吸虫病）的药物。

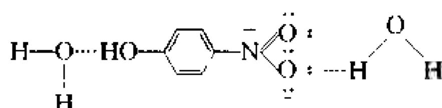
（2）硝化反应　酚很容易硝化，与稀硝酸在室温下作用，即生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚的混合物。如用浓硝酸进行硝化，则生成 2,4-二硝基苯酚和 2,4,6-三硝基苯酚（苦味酸）。但因酚羟基和环易被浓硝酸氧化，产量很低，一般均用间接方法制备。



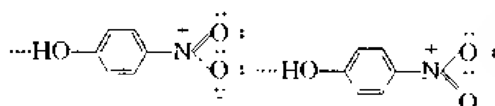
邻硝基苯酚和对硝基苯酚可用水蒸气蒸馏方法分开。因邻硝基苯酚分子中的羟基和硝基处在相邻位置，能通过氢键在分子内形成六元环的螯合物，而对硝基苯酚分子中的羟基和硝基处在对位，只能通过分子间的氢键缔合，相对分子质量较高，不能随水蒸气蒸馏出来。



邻硝基苯酚分子内氢键螯合（可随水气挥发）

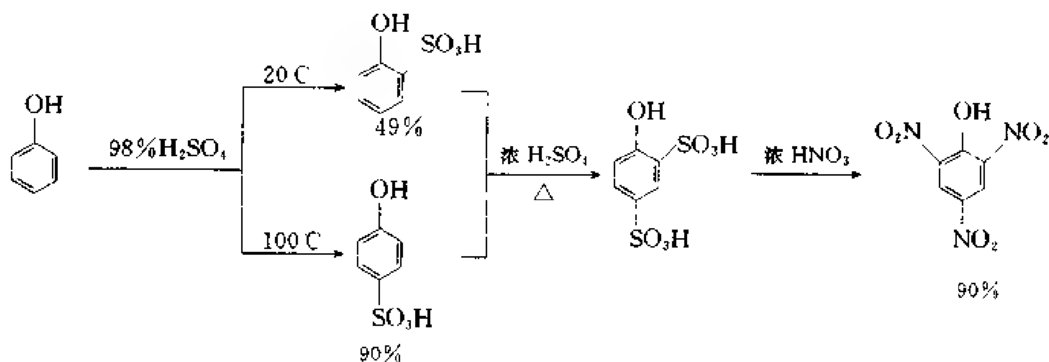


对硝基苯酚与水之间氢键缔合

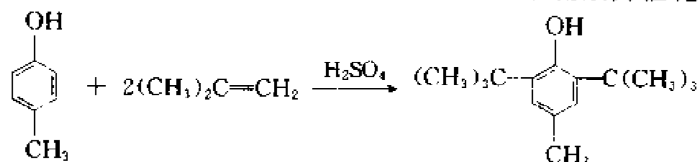


对硝基苯酚分子之间氢键缔合（不随水气挥发）

（3）磺化反应　苯酚与浓硫酸作用，即发生磺化反应而生成羟基苯磺酸。随磺化条件不同，可得不同的产物。进一步磺化可得4-羟基-1，3-苯二磺酸。苯酚分子中引入两个磺酸基后，可使苯环钝化，不易被氧化，再与浓硝酸作用，两个磺酸基可同时被硝基置换而生成2，4，6-三硝基苯酚。

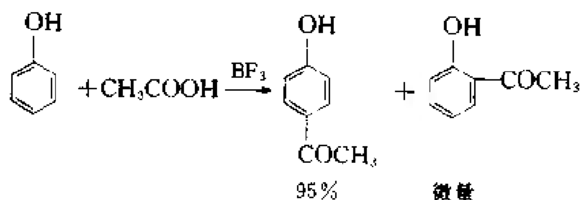


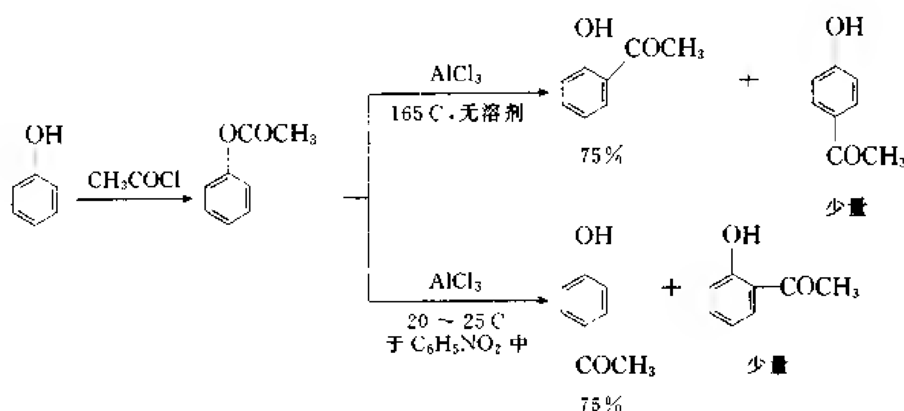
（4）烷基化和酰基化反应　由于酚羟基的影响，酚比芳烃容易进行傅-克反应。但此处一般不用 $AlCl_3$ 作催化剂，因为酚羟基与三氯化铝形成络合物（$ArOAlCl_2$）使它失去催化能力而影响产率。一般酚的烷基化反应是用醇或烯烃为烷基化剂，以浓硫酸为催化剂。



4-甲基 2，6 二叔丁基苯酚
（简称：二六四抗氧剂）

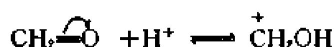
酚的酰基化反应也比较容易进行(参见 6.6.1)。例如：





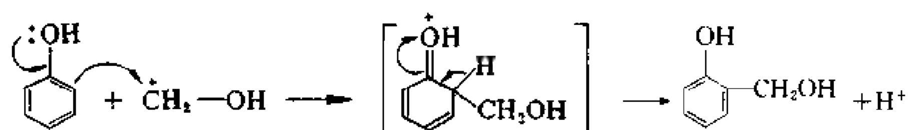
(5) 与羰基化合物的缩合反应　酚的邻、对位上的氢原子特别活泼,可与羰基化合物(醛或酮)发生缩合反应。例如,苯酚和甲醛在酸或碱的作用下,按酚和醛的用量比例不同,可得到不同结构的高分子化合物。在这些反应中,不论是酸或碱的催化,都是首先生成邻或对羟甲基酚。

酸催化时,甲醛先与质子结合:

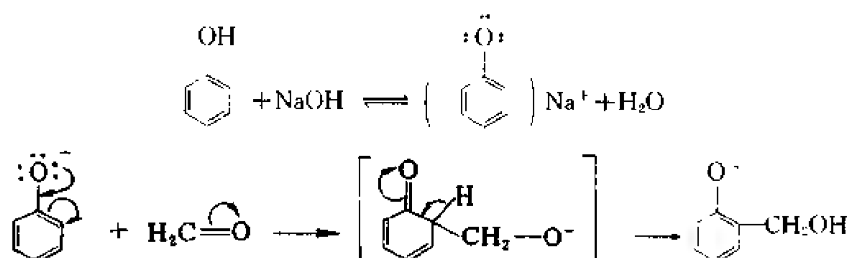


$$CH_2{=}O + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2OH$$

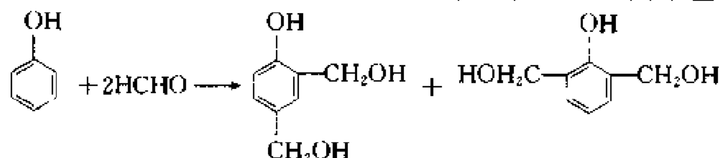
$\overset{+}{C}H_2OH$ 比甲醛具有更强的亲电性,容易对苯环发生亲电取代反应。



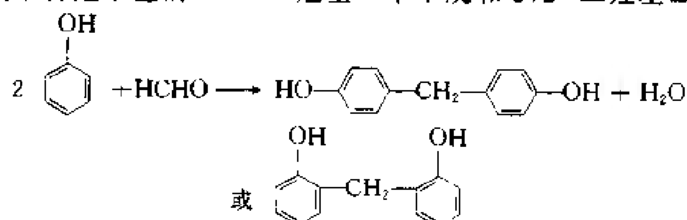
碱催化时,苯酚成为苯氧负离子,它比苯酚具有更强的亲核性。



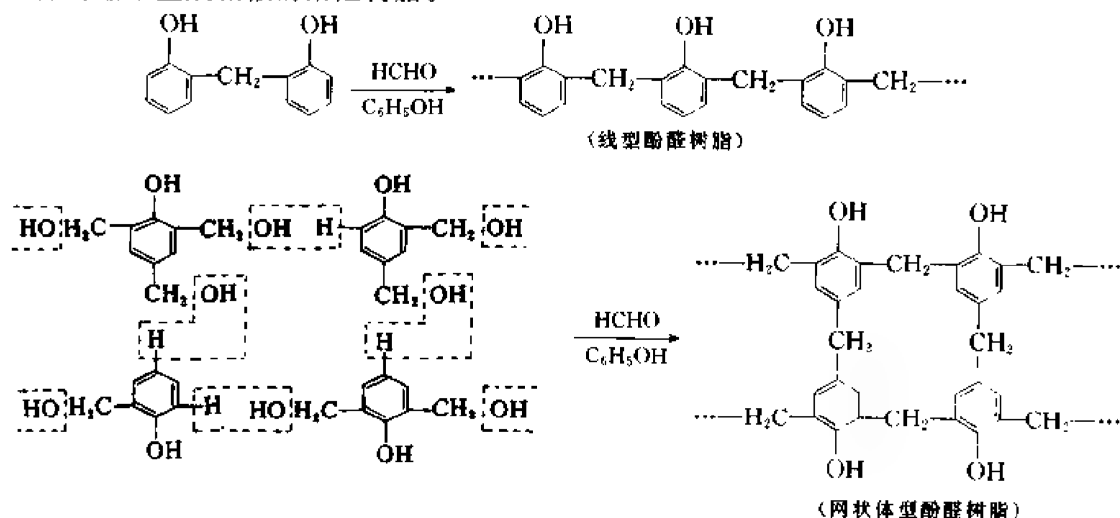
当醛过量时,生成含羟甲基较多的2,4-二羟甲基苯酚和2,6-二羟甲基苯酚:



当酚过量时,可生成不含羟甲基的4,4′-二羟基二苯甲烷和2,2′-二羟基二苯甲烷:

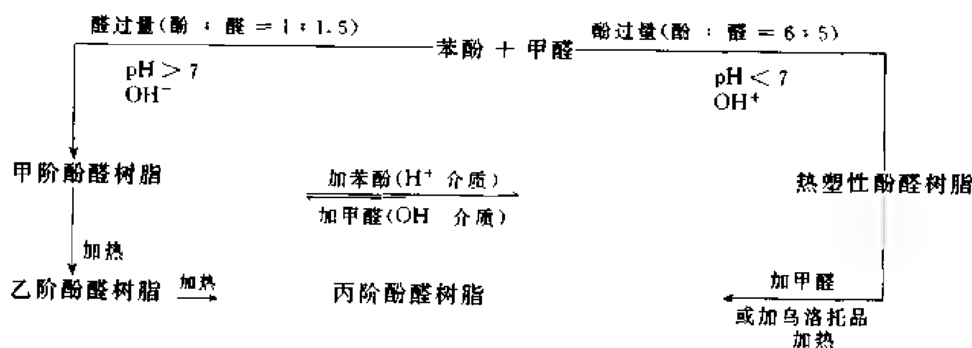


这些中间产物相互缩合并与甲醛、苯酚继续作用，就可得到线型或体型的缩聚（缩合聚合）物。这是一种树脂状的高分子物质，叫做酚醛树脂。其他酚（如甲酚、二甲酚等）、醛（如乙醛、糠醛等）亦可缩聚生成相似的酚醛树脂。



酚醛树脂的用途广泛，可用来做涂料、粘合剂及塑料等。酚醛塑料又称电木，广泛用于电绝缘器材及日用品的制造。由不同工艺制造而得的酚醛树脂，结构与性质也有所不同，适合于不同的用途（参见表 11-2）。

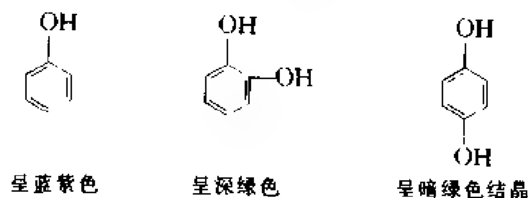
表 11-2 酚醛树脂的合成



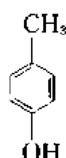
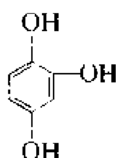
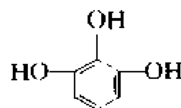
在甲醛过量的情况下，甲醛和酚以 1 : 1.5 的比例缩合生成可溶、可熔的、相对分子质量不太大的线型树脂，称为甲阶酚醛树脂（resol）。它可溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。加热则线型高分子通过与甲醛的进一步缩合，成为部分网状结构的高分子，是半熔性、冷时性脆、热之成弹性体的酚醛树脂，称为乙阶酚醛树脂（resitol）。它不易溶于乙醇，但能膨胀。再继续加热，则网状结构进一步发展成为不溶、不熔的酚醛树脂，称为丙阶酚醛树脂（resite）。

11.4.3 与三氯化铁的显色反应

酚能与三氯化铁溶液发生显色反应，不同的酚呈现不同的颜色。例如：

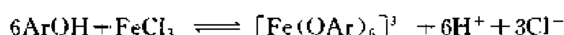


呈蓝紫色　　呈深绿色　　呈暗绿色结晶

呈蓝色　　呈蓝绿色　　呈淡棕红色

这种特殊的显色反应可用来检验酚羟基的存在。除酚类外，凡具有烯醇($\rangle C{=}C\langle_{OH}$)式的化合物与 $FeCl_3$ 也都有显色反应。一般醇没有这种显色反应。酚与三氯化铁的显色反应，一般认为是生成络合物。

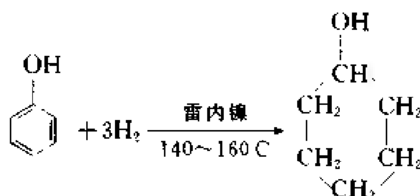


$$6ArOH + FeCl_3 \rightleftharpoons [Fe(OAr)_6]^{3-} + 6H^+ + 3Cl^-$$

11.5 重要的酚

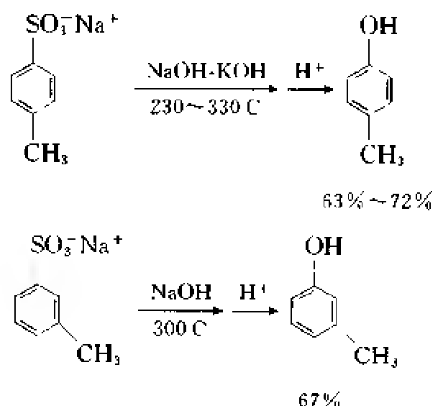
11.5.1 苯酚

苯酚简称酚，俗名石炭酸，为具有特殊气味的无色结晶，露于光和空气中易被氧化变为粉红色渐至深褐色。苯酚微溶于冷水，在 65℃以上时可与水混溶，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂(物理常数参见表 11-1)。酚有毒性，可作为防腐剂和消毒剂。在工业上，苯酚的用途很广，是有机合成的重要原料，大量用于制造酚醛树脂以及其他高分子材料、药物、染料、炸药等。例如，苯酚催化加氢即生成环己醇，可用来生产尼龙-66。



11.5.2 甲苯酚

甲苯酚简称甲酚。它有邻、间、对位三种异构体，都存在于煤焦油中，由于它们的沸点相近（见表 11-1），不易分离。工业上应用的，往往是三种异构体未分离的粗甲酚。甲酚也可由甲苯磺酸钠碱熔制备或由氯甲苯与氢氧化钠加压加热（300～320℃）制备。

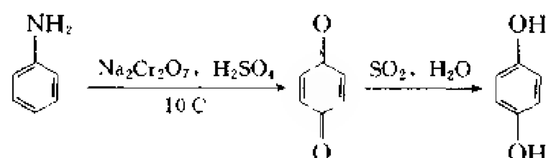


邻、对甲苯酚均为无色晶体，间甲苯酚为无色或淡黄色液体，有苯酚气味，是制备染料、炸

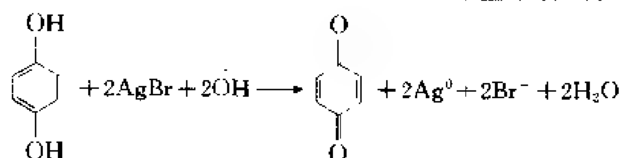
药、农药、电木的原料。甲酚的杀菌力比苯酚大，可作木材、铁路枕木的防腐剂。医药上用作消毒剂，商品名“来苏尔”(Lysol) 消毒药水就是粗甲酚的肥皂溶液。

11.5.3 对苯二酚

对苯二酚可由苯胺氧化成对苯醌（见下节）后，再经缓和还原剂还原而得。

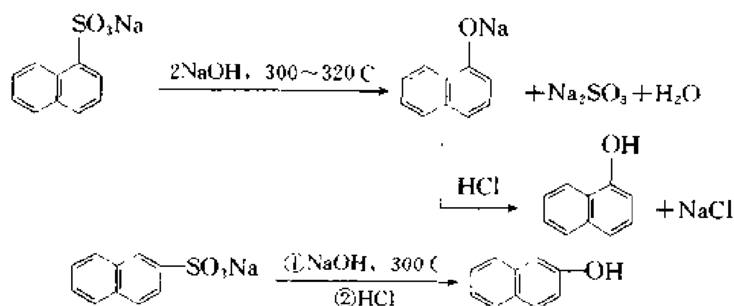


对苯二酚是一个无色固体，熔点 170℃，溶于水、乙醇、乙醚。对苯二酚极易氧化成醌。它是一个强还原剂，可用作显影剂，也可用作高分子单体的防止聚合的阻抑剂。



11.5.4 萘酚

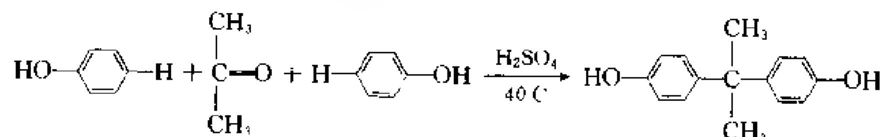
萘酚有 α-萘酚和 β-萘酚两种异构体，其中以 β-萘酚较为重要。它们都是由相应的萘磺酸钠经碱熔而得。



α-萘酚为针状结晶，β-萘酚为片状结晶，能溶于醇、醚等有机溶剂。它们的物理常数见表 11-1。萘酚的化学性质与苯酚相似，都呈弱酸性，与 $FeCl_3$ 发生颜色反应（α-萘酚呈紫色絮状沉淀，β-萘酚呈绿色）。萘酚易发生硝化、磺化等反应。萘酚的羟基比苯酚的羟基活泼，易生成醚和酯。萘酚广泛用于制备偶氮染料（见 16.3），是重要的染料中间体。β-萘酚还可用作杀菌剂、抗氧剂。

11.6 环氧树脂

苯酚与丙酮缩合可生成 2,2-(4,4'-二羟基二苯基)丙烷，简称双酚 A 或二酚基丙烷。



双酚 A 是制备环氧树脂的重要原料。凡是含有两个酚羟基的化合物(例如双酚 A 或其他多元酚)都能与环氧氯丙烷进行一系列缩聚反应，生成一类在分子中至少含有两个以上环氧基的高分子热固性树脂，这类树脂统称为环氧树脂。

环氧氯丙烷是由 3-氯丙烯与 HOCl 作用，生成 1,3-二氯丙醇后再与氢氧化钠作用，发生分子内亲核取代而成。

$$\underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH_2}+\mathrm{HOCl}\longrightarrow \underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}}-\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{CH}}-\overset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}} \xrightleftharpoons{\mathrm{OH^-}} \underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}}-\underset{\mathrm{O^-}}{\mathrm{CH}}-\overset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}}+\mathrm{HOH}$$

$$\underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}}-\underset{\mathrm{O^-}}{\mathrm{CH}}-\overset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}}\longrightarrow \underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2}}-\underbrace{\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}}_{\mathrm{O}}+\mathrm{Cl^-}$$

环氧氯丙烷

双酚 A 与环氧氯丙烷合成环氧树脂的过程可表示如下：

$$\mathrm{ClCH_2}-\underbrace{\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}}_{\mathrm{O}}+\mathrm{HO}-\mathrm{C_6H_4}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\overset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{OH}+\underbrace{\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}}_{\mathrm{O}}-\mathrm{CH_2Cl}\xrightarrow[\text{开环}]{\mathrm{OH^-}\text{或}\mathrm{H^+}}$$

$$\mathrm{ClCH_2}-\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-\mathrm{C_6H_4}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\overset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH_2Cl}\xrightarrow[\text{成环}]{\mathrm{NaOH}}$$

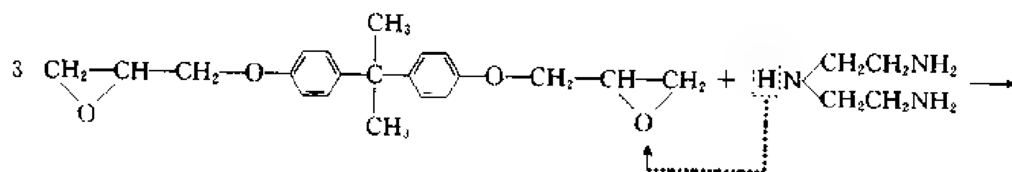
$$\underbrace{\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}}_{\mathrm{O}}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-\mathrm{C_6H_4}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\overset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\underbrace{\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}}_{\mathrm{O}}\xrightarrow[n\mathrm{Cl}-\mathrm{CH}-\underbrace{\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}}_{\mathrm{O}}]{n\mathrm{HO}-\mathrm{C_6H_4}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\overset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{OH}}$$

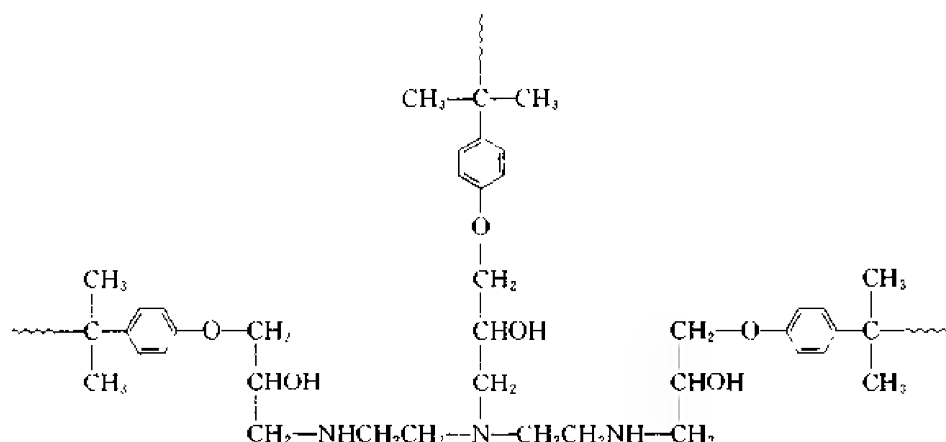
$$\underbrace{\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}}_{\mathrm{O}}-\mathrm{CH_2}\left[\mathrm{O}-\mathrm{C_6H_4}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\overset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH_2}\right]_n$$

$$-\mathrm{O}-\mathrm{C_6H_4}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\overset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\underbrace{\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}}_{\mathrm{O}}$$

式中 n（即聚合度）约为 5～12。相对分子质量大小，视用途需要可调节双酚 A 与环氧氯丙烷的摩尔比来控制。

线型的环氧树脂再加固化剂，就可生成体型网状结构。常用的固化剂有胺类或羧酸酐类（例如二乙烯三胺、间苯二胺、顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐等）。固化剂的作用是使环氧树脂链端两个活泼的环氧基的环氧键打开（开环），这样就可使线型分子交联而形成体型结构。例如：





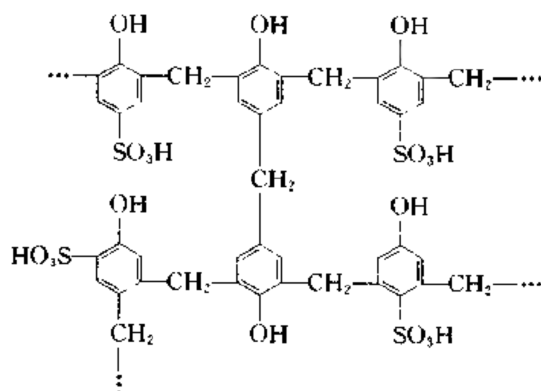
环氧树脂具有极强的粘结性，能极牢固地粘合各种材料，如金属、陶瓷、玻璃、木材等，俗称“万能胶”。

由于环氧树脂结构中有羟基（$-\underset{\mid}{\overset{}{C}}-$，OH）、醚键（$-O-$）和环氧基（$-CH-CH_2$，O），因而具有很高的粘结力，固化时没有气泡产生，固化后收缩性小，机械强度高，电绝缘性能好，耐酸、耐碱、耐盐、加入玻璃纤维为填料制成的层压制品比酚醛、不饱和聚酯的相应层压材料的强度要高，接近于钢材的强度，故又称之为“玻璃钢”。

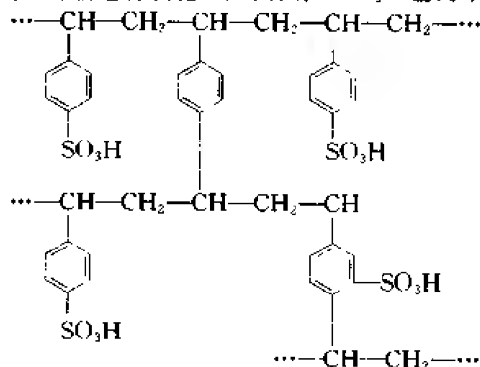
11.7 离子交换树脂

离子交换树脂是一类在分子结构中具有能离解的酸性基团（如$-SO_3^-H^+$等）或碱性基团（如 $-\overset{+}{N}R_3\overset{-}{O}H$ 等）（参见 15.9），能与其他阳离子或阴离子进行交换的高分子化合物。

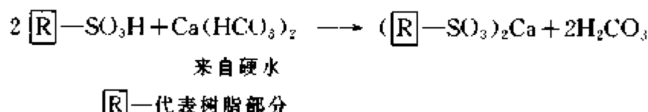
如将酚醛树脂进行磺化；或将苯酚先行磺化后，再与甲醛进行缩聚反应，就可制得在分子结构中含有$-SO_3H$基的酚醛树脂：



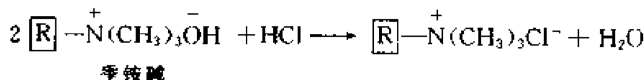
或将苯乙烯与二乙烯苯聚合所生成的树脂进行磺化，即得含有$-SO_3H$基的苯乙烯型树脂。



这些树脂中的$-SO_3H$基能离解出氢离子，与周围所接触的溶液中的金属离子进行交换作用，以达到分离除去的目的。例如，可与硬水中的钙离子进行交换：

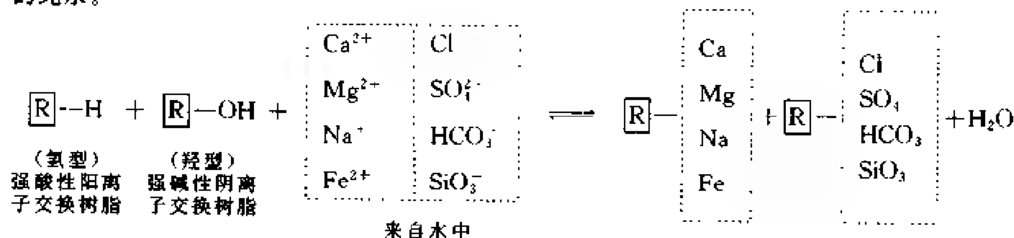


由于所交换的是金属阳离子，所以称为阳离子交换树脂。如果在树脂中引入的是碱性基团，如季铵基团（$-\overset{+}{N}R_3\overset{-}{O}H$），它们就能在水溶液中离解出$OH^-$离子，可与周围所接触的溶液中的阴离子进行交换。例如，它可与水中所含的氯离子进行交换：



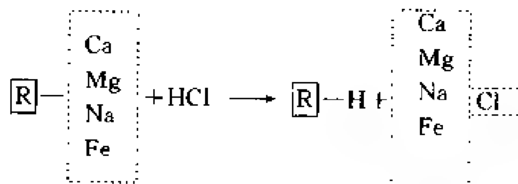
由于所交换的是阴离子，所以称为阴离子交换树脂。

利用强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂，就可把水中所含有的阳离子和阴离子杂质除去而得到去离子的纯水。

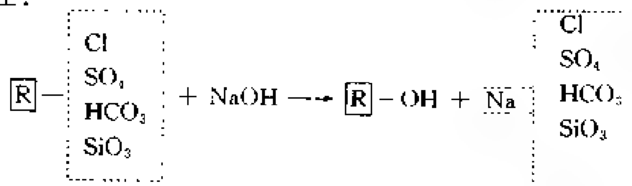


经过交换使用后的阳离子交换树脂和阴离子交换树脂，若分别用酸或碱加以处理，可恢复为原来型态性质的树脂，称为离子交换树脂的“再生”，反复再生可反复使用。例如：

阳离子交换树脂的再生：



阴离子交换树脂的再生：



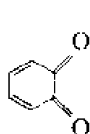
酚醛离子交换树脂目前已逐渐淘汰，以苯乙烯和二乙烯苯共聚所得的树脂为基础的离子交换树脂，应用更为广泛。树脂中的酸性基团和碱性基团不同，它们的交换性能也各异。

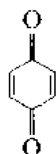
离子交换树脂的用途很广，除净水和海水淡化外，还可用于金属的提取和回收，抗菌素的提炼，氨基酸的分离等等。

（二）醌

11.8 苯醌

苯醌只有两个异构体——邻苯醌和对苯醌，不存在间苯醌。

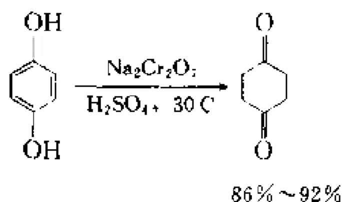




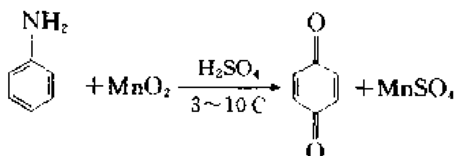
邻苯醌　　　　对苯醌(简称:苯醌)

从结构来看，醌类是一类环状不饱和二酮，它没有芳香性。但醌和二元酚在结构和性质方面都有着密切的关系，因而放在本章与酚一起讨论。

邻苯醌和对苯醌可由相应的二元酚氧化制得。

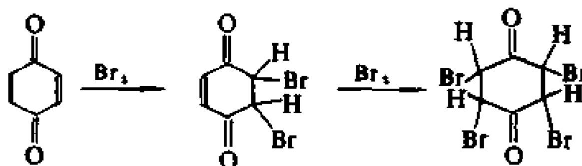


苯胺氧化也可制得对苯醌：



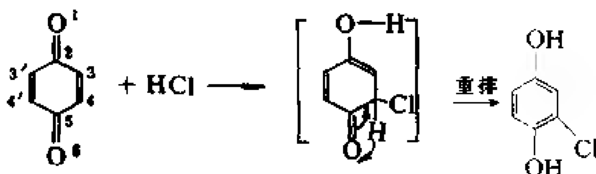
苯醌分子中具有两个羰基，两个碳碳双键。它既可发生羰基反应，也可发生 C═C 双键反应。由于具有共轭双键，因此也可发生 1,4-加成。

(1) 碳碳双键加成　苯醌可和溴发生加成反应，生成二溴化物和四溴化物。

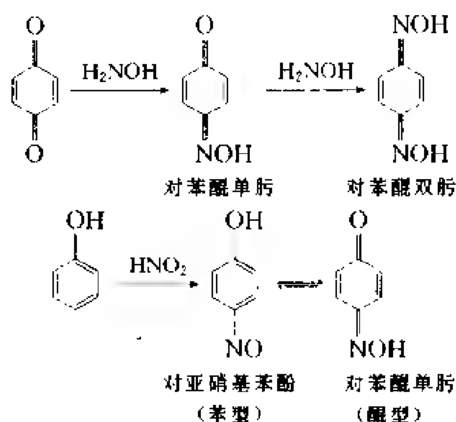


2,3,5,6-四溴环己二酮

(2) 1,4-加成　苯醌可与氢卤酸、氢氰酸和胺发生 1,4-加成反应，生成 1,4-苯二酚的衍生物。

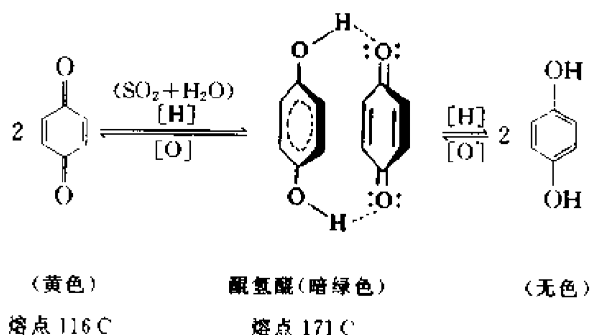


(3) 羰基加成　对苯醌能与一分子羟胺或二分子羟胺生成单肟或双肟，这是羰基化合物醛、酮的典型反应[见 12.4.1 (5)]。对苯醌单肟与由苯酚和亚硝酸作用所得到的对亚硝基苯酚是互变异构体。



上面反应证实了醌类像二酮一样具有羰基化合物的特性，也说明了醌型化合物与相应的苯型化合物可以互相转变。

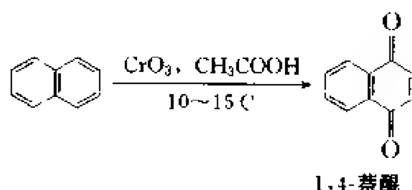
(4) 还原反应　对苯醌与对苯二酚可以通过还原与氧化反应而互相转变。对苯醌的醇溶液和对苯二酚的醇溶液混合，则得到一个棕色溶液，并有暗绿色结晶析出。这种晶体是对苯醌和对苯二酚的分子络合物，称为对苯醌合对苯二酚，又称醌氢醌。如果在对苯二酚的水溶液中加入三氯化铁溶液，则溶液先呈绿色，再变棕色，最后也析出暗绿色的醌氢醌晶体。因为三氯化铁除使对苯二酚显色外，并可使它氧化生成对苯醌，然后再与对苯二酚形成醌氢醌。



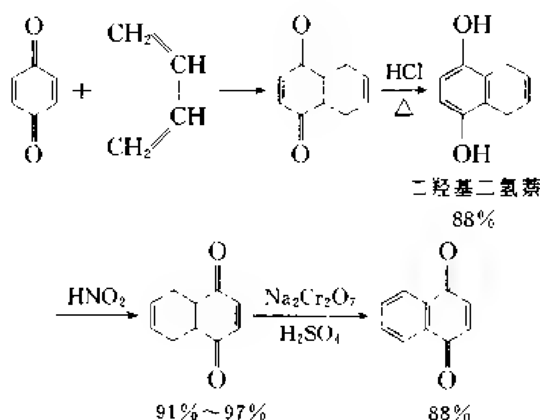
对苯醌易挥发，有毒，气味与臭氧相似。醌氢醌有固定熔点（171℃），溶于热水，在溶液中大量地离解而又生成苯醌及对苯酚。醌氢醌的缓冲液可用作标准参比电极。

11.9　萘醌

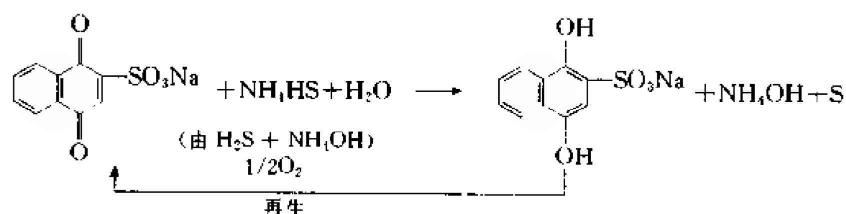
萘醌有 1,4-、1,2-和 2,6-三种异构体。1,4-萘醌可由萘在醋酸溶液中用氧化铬进行氧化而得，但产率较低。工业上，则用空气催化氧化。



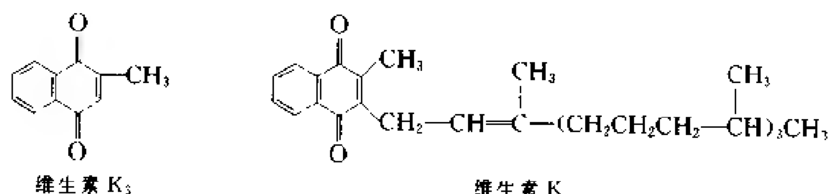
从 1,4-苯醌与 1,3-丁二烯通过双烯合成可以得到二羟基二氢萘，然后再氧化，即得 1,4-萘醌。



1,4-萘醌是挥发性黄色固体，熔点125℃，有显著的气味。天然产物中，如维生素 K_1 和维生素 K_2 都是萘醌的衍生物。萘醌-2-磺酸钠盐可由1,4-萘酚或1,4-萘醌经磺化制得，在工业上可用来脱除多种气体中的硫化氢以净化气体，它本身无毒并且可再生而反复使用。



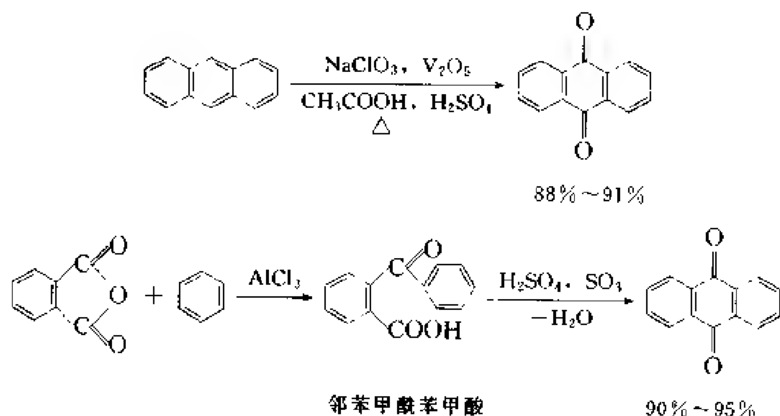
2-甲基萘醌又名维生素 K_3，它与维生素 K_1 都是良好的止血剂。



维生素 K_3　　　　维生素K

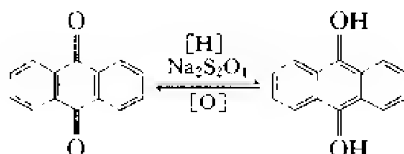
11.10 蒽醌

蒽醌可有九种异构体，但已知存在的有1,2-、1,4-和9,10-三种，其中最重要的是9,10-蒽醌，通常简称蒽醌。9,10-蒽醌可由蒽氧化或由邻苯二甲酸酐与苯在三氯化铝存在下发生傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应制得。



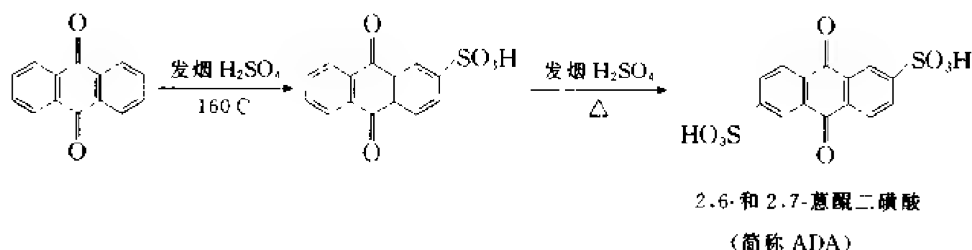
蒽醌是淡黄色结晶，熔点285℃，沸点382℃。蒽醌没有气味，挥发性不大，不溶于水，微溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂，可溶于浓硫酸。将溶有蒽醌的硫酸溶液用水稀释，蒽醌即析出，借此可使杂质分离。

蒽醌很稳定，不易被氧化，不被弱还原剂（如亚硫酸）还原，但在保险粉（低亚硫酸钠 $Na_2S_2O_4$）的碱溶液中，可被还原生成9,10-二羟基蒽的血红色溶液。但此溶液易被空气氧化而褪色并又析出蒽醌。这个性质常用来检验蒽醌的存在。

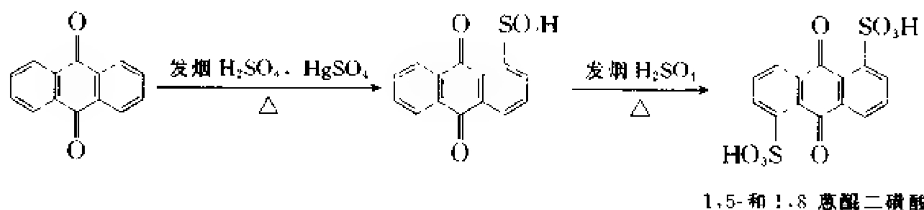


蒽醌分子中的两个羰基使相邻的两个苯环钝化，因此蒽醌不易发生亲电取代反应。例如，它不发生傅列德尔-克拉夫茨反应。

蒽醌很难用浓硫酸磺化，但用发烟硫酸并加热至160℃时，可磺化生成β-蒽醌磺酸及少量-蒽醌磺酸，继续磺化，可得到等量的2,6-和2,7-蒽醌二磺酸（简称ADA[①]）。如用硫酸汞作催化剂，则先生成α-蒽醌磺酸，然后生成1,5-和1,8-蒽醌二磺酸。



2,6-和2,7-蒽醌二磺酸
（简称ADA）

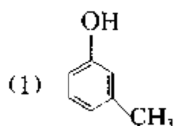


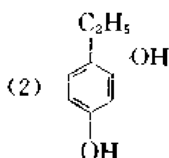
1,5-和1,8-蒽醌二磺酸

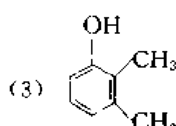
蒽醌磺酸分子中的磺酸基可被羟基或氨基取代。β-蒽醌磺酸是重要的染料中间体，可用来制取染料阴丹士林蓝等。2,6-和2,7-蒽醌二磺酸的钠盐在工业上作为脱硫催化剂。

习　题

1. 用系统命名法命名下列各化合物：

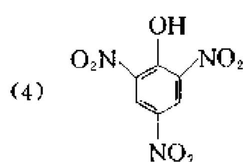
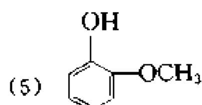
(1) 

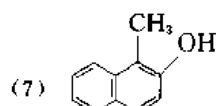
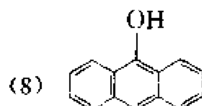
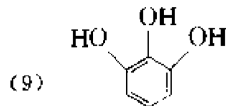
(2) 

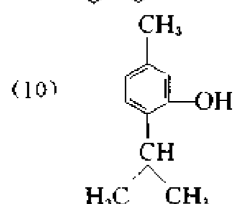
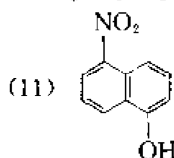
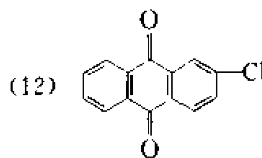
(3) 

---

① ADA为英文名称anthraquinone disulfonic acid的缩写。

(4)  (5)  (6) 

(7)  (8)  (9) 

(10)  (11)  (12) 

2. 写出下列各化合物的构造式：

(1) 对硝基苯酚　　(2) 对氨基苯酚

(3) 2,4-二氯苯氧（基）乙酸（2,4-D）　　(4) 2,4,6-三溴苯酚

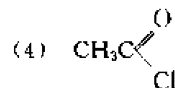
(5) 邻羟基苯乙酮　　(6) 邻羟基乙酰苯

(7) 4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚（二六四抗氧剂）　　(8) 1,4-萘醌-2-磺酸钠

(9) 2,6-蒽醌二磺酸（ADA）　　(10) 醌氢醌

(11) 2,2-(4,4'-二羟基二苯基)丙烷(双酚 A)　　(12) 对苯醌单肟

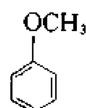
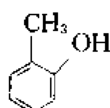
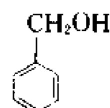
3. 写出邻甲苯酚与下列各种试剂作用的反应式：

(1) $FeCl_3$　　(2) Br_2 水溶液　　(3) NaOH　　(4) 

(5) $(CH_3CO)_2O$　　(6) 稀 HNO_3　　(7) Cl_2(过量)　　(8) 浓 H_2SO_4

(9) $NaOH/(CH_3)_2SO_4$　　(10) HCHO，酸或碱催化剂

4. 用化学方法区别下列各化合物：

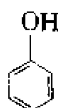
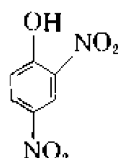
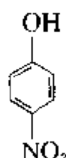
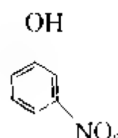
　　　　和　　

5. 分离下列各组化合物：

(1) 苯和苯酚　　(2) 环己醇中含少量苯酚

(3) 苯甲醚和对甲苯酚　　(4) β-萘酚和正辛醇

6. 比较下列各化合物的酸性强弱，并解释之。

　　　　　　和　　

7. 如何能够证明在邻羟基苯甲醇（水杨醇）中含有一个酚羟基和一个醇羟基？

8. 在下列化合物中，哪些能形成分子内氢键？哪些能形成分子间氢键？

(1) 对硝基苯酚　　(2) 邻硝基苯酚

(3) 邻甲苯酚　　(4) 邻氟苯酚

9. 由苯或甲苯和必要的无机或有机试剂合成下列各化合物：

(1) 间苯三酚　　(2) 4-乙基-1,3-苯二酚

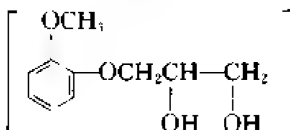
(3) 对亚硝基苯酚　　(4) 苯乙醚

(5) 2,4-D除草剂（2,4-二氯苯氧乙酸）　　(6) 2,4-二硝基苯甲醚

(7) 对苯醌二肟　　(8) 2,6-二叔丁基-4-硝基苯酚

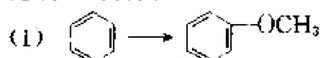
(9) 2,6-二氯苯酚　　(10) 4-乙基-2-溴苯酚

10. 从苯和丙烯合成邻甲氧基苯基丙三醇单醚

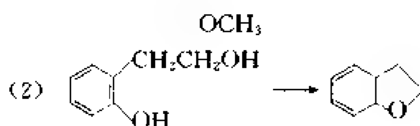


11. 完成下列转变：

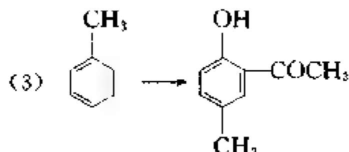
(1)



(2)



(3)



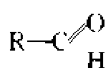
12. 某化合物（A）的分子式为$C_6H_4O_2$，不溶于NaOH，遇$FeCl_3$无颜色反应，但能与羟氨作用生成$C_6H_5O_2N$及$C_6H_6O_2N_2$。将（A）还原则得$C_6H_6O_2$（B）。（B）能溶于NaOH，遇$FeCl_3$有颜色反应。试推测（A）的可能结构。

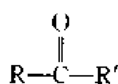
13. 有一芳香族化合物（A），分子式为C_7H_8O，不与钠发生反应，但能与浓HI作用生成（B）和（C）两个化合物，（B）能溶于NaOH，并与$FeCl_3$作用呈显紫色。（C）能与$AgNO_3$溶液作用，生成黄色碘化银。写出（A）、（B）、（C）的构造式。

第十二章　醛和酮　核磁共振谱

醛和酮分子中都含有羰基官能团($\rangle C{=}O$)。它们都是羰基化合物。

羰基碳原子上至少连有一个氢原子的叫做醛，因此也常将 $-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$ （或—CHO）叫做醛基。醛基总是位于碳链的一端。羰基碳原子上同时连有两个烃基的叫做酮。酮分子中的羰基必然位于碳链中间。


醛


酮

酮分子中与羰基直接相连的两个烃基可以相同，也可以不同。相同的叫单酮（ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ ），不相同的叫混酮（ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$ ）。

醛和酮可以根据与羰基相连的烃基不同而分为脂肪族醛酮、脂环族醛酮和芳香族醛酮；又可根据烃基是否饱和而分为饱和醛酮和不饱和醛酮；还可根据分子中所含羰基的数目分为一元醛酮、二元醛酮等。

12.1　醛、酮的结构和命名

羰基是醛和酮的官能团。在羰基中，碳和氧以双键相连。碳氧双键与碳碳双键类似，也是由一个 σ 键和一个 π 键组成。羰基碳原子以三个 sp^2 杂化轨道与一个氧原子和两个其他原子形成三个 σ 键，这三个键分布在同一平面上，键角近似于120°。碳原子上还有一个 p 轨道，则与氧原子上的一个 p 轨道侧面交盖形成 π 键，所以羰基具有三角形平面结构。例如最简单的醛——甲醛的结构见图12-1。

表 12-1　甲醛分子中的键长和键角

键长/nm	键角
C=O　0.120	H-C-O　121.3°
C—H　0.110	H-C-H　116.5°

碳氧双键虽然也是由一个 σ 键与一个 π 键组成，但是由于氧原子的电负性较大，其容纳电荷的能力很强，故碳氧双键是极化的，特别是其中的 π 键。因为 π 电子云容易流动，容易偏向于电负性强的氧原子周围，从而使氧原子附近的电子云密度增高，碳原子附近的电子云密度降低。因此，羰基是个极性基团，它的氧原子带有部分负电荷，而碳原子则带有部分正电荷（见图12-2）。

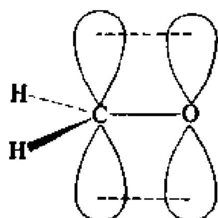
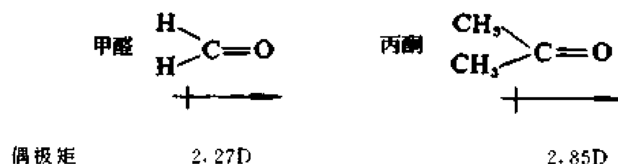


图 12-1　甲醛的结构

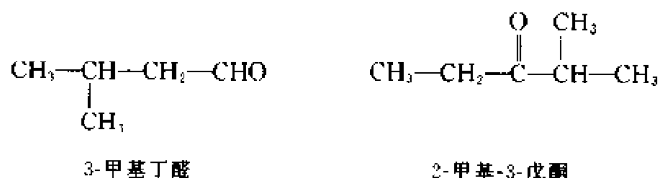


图 12-2　羰基 π 电子云分布示意图

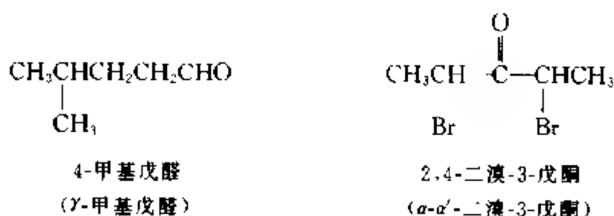
羰基具有极性，故羰基化合物是极性分子，有一定的偶极矩。例如：



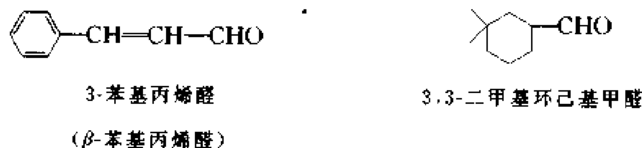
醛、酮的命名与醇相似。脂肪族醛、酮命名时，以含有羰基的最长碳链为主链，支链作为取代基，主链中碳原子的编号从靠近羰基的一端开始。在醛分子中醛基总是在链端，故命名时不需标明它的位次。而酮的羰基是位于碳链中间的，除丙酮、丁酮外，其他的酮则因羰基位置的不同而形成异构体，故命名时羰基的位次必须标明。例如：



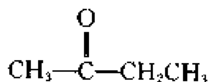
主链中碳原子的位次除用阿拉伯数字表示外，有时也用希腊字母 α 表示靠近羰基的碳原子，其次是 β、γ、…。例如：



芳香族醛、酮命名时，常把脂链作为主链，芳环作为取代基。例如：



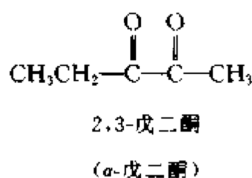
结构较简单的酮还常用羰基两旁烃基的名称来命名。例如：



甲(基)乙(基)甲酮(简称甲乙酮)

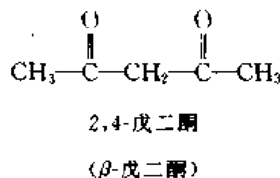
二元酮命名时，两个羰基的位置除可用数字标明外，也可用 α,β,…表示它们的相对位置。α

表示两个羰基相邻，β 表示两个羰基相隔一个碳原子，等等。例如：



2,3-戊二酮

(α-戊二酮)



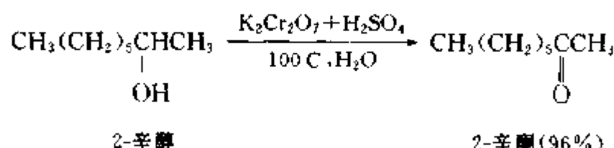
2,4-戊二酮

(β-戊二酮)

12.2 醛、酮的制法

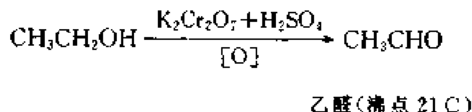
12.2.1 醇的氧化和脱氢

伯醇和仲醇通过氧化或脱氢反应，可以分别生成醛和酮。叔醇分子中没有 α-H，在相同条件下不被氧化。在实验室中重铬酸钠（或重铬酸钾）加硫酸是常用的氧化剂。由仲醇氧化制备酮，产率相当高。例如：



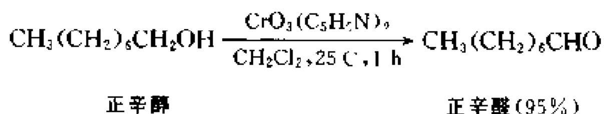
2-辛醇　　2-辛酮(96%)

但是在这种条件下，由伯醇氧化制备醛的产率很低，因为生成的醛还会继续被氧化成羧酸。故此法只能用以制取低级的挥发性较大的醛。在制备时可设法使生成的醛及时蒸出（避免继续与氧化剂接触）以提高醛的收率。例如：



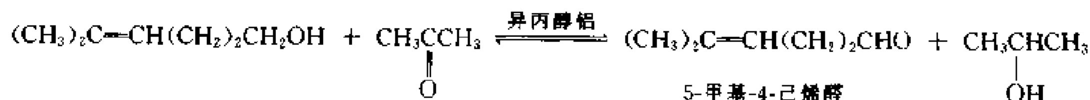
乙醛(沸点 21℃)

制备醛时若采用三氧化铬和吡啶的络合物为氧化剂，则醛的产率很好。



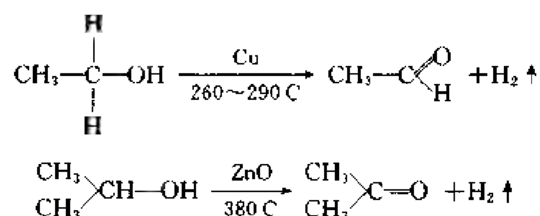
正辛醇　　正辛醛(95%)

此外，因不饱和醇中有 C═C 双键，它在一般的氧化剂作用下也要起氧化反应。所以，若要从不饱和醇氧化成不饱和醛或酮，需采用特殊的氧化剂。丙酮-异丙醇铝（或叔丁醇铝）或三氧化铬-吡啶络合物都是可以达到这个目的的氧化剂。例如：



反应是可逆的。使用过量的丙酮，可以使反应向右进行。在这种氧化条件下，醇羟基被氧化，而分子中的不饱和键保留不变。这种选择氧化醇羟基的方法叫做欧芬脑尔氧化法。虽然伯醇可以用这种方法氧化成相应的醛，但因醛在碱性条件下容易发生羟醛缩合反应［见 12.4.2(2)］，故这种氧化方法更适合于制备酮。

醇在适当的催化剂存在下可以脱去一分子氢。将伯醇或仲醇的蒸气通过加热到 250～300℃ 的铜催化剂，则伯醇脱氢生成醛，仲醇脱氢生成酮。例如：



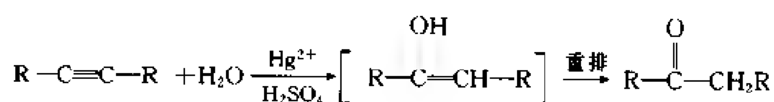
银、镍等也可作为催化剂。

由醇脱氢得到的产品纯度高，但因反应是吸热的，需要供给大量的热，所以工业上常在进行脱氢的同时，通入一定量的空气，使生成的氢与氧结合成水。氢与氧结合时放出的热量可直接供给脱氢反应。这种方法叫做氧化脱氢法。

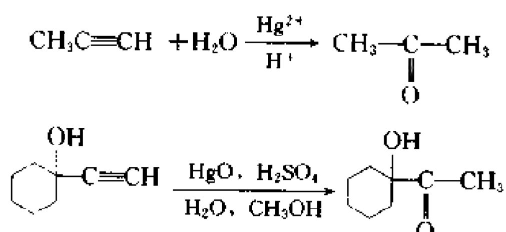
醇的催化脱氢或氧化脱氢法需要特殊的装置和条件，所以不是实验室制法，主要用于工业生产中。

12.2.2 炔烃水合

在汞盐催化下，炔烃与水化合生成羰基化合物，可用通式表示如下：



乙炔水合生成乙醛，其他炔烃水合都生成酮。例如：

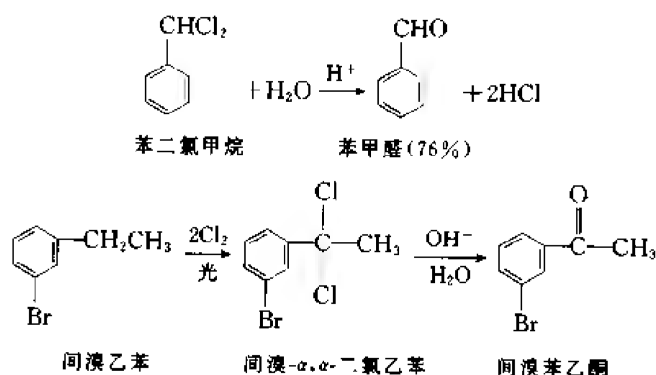


1-羟基环己基甲基甲酮(84%)

虽然炔烃一般都可发生水合反应，但除乙炔外，其他炔烃不易制得，所以在工业上，此法主要用于生产乙醛。

12.2.3 同碳二卤化物水解

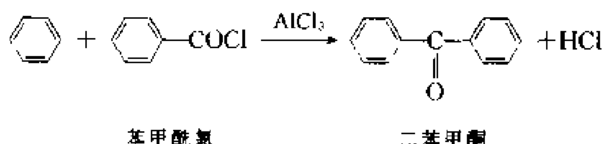
同碳二卤化合物水解能生成相应的羰基化合物。例如：



因为芳环侧链上的 α-H 容易被卤化，故这个方法主要是芳香族醛、酮的制法。

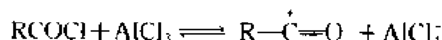
12.2.4 傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应

芳烃在无水三氯化铝的催化下，与酰卤（RCOX）或酸酐$\left(\begin{matrix}RCO\\RCO\end{matrix}\!\!>O\right)$作用，则环上的氢原子可以被酰基（RCO—）取代，生成芳酮。这个反应叫做傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应。酰卤和酸酐（见第十三章）都是常用的酰基化剂。傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应是制备芳酮较好的方法。例如：

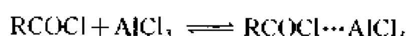


苯甲酰氯　　　　二苯甲酮

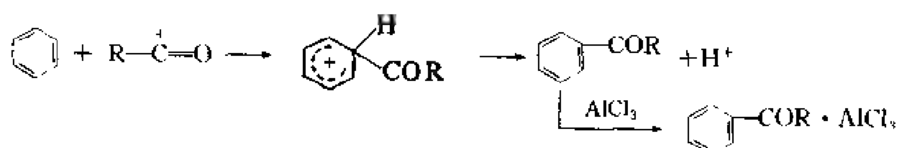
傅-克酰基化反应与傅-克烷基化反应类似，也是芳环上的亲电取代反应。进攻芳环的亲电试剂可能是酰基化剂与催化剂作用所生成的酰基正离子：



或者是酰基化剂与催化剂所形成的络合物：

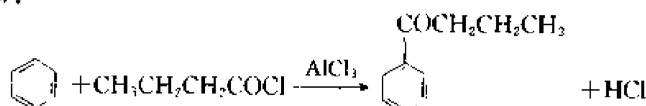


反应历程可表示如下：



反应后生成的酮是与 $AlCl_3$ 相络合的，需再加稀酸处理，才能得到游离的酮。因此傅-克酰基化反应与烷基化反应不同，三氯化铝的用量必须过量。

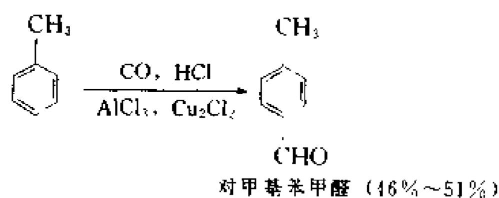
芳烃与直链卤烷发生烷基化反应时，往往得到侧链重排产物（见 6.5.1）。但是酰基化反应中没有重排现象。例如：



芳烃的酰基化反应生成一元取代物的产率一般是很好的，因为酰基是个间位定位基，第一个酰基引入后使芳环钝化了，因而难于再引入第二个酰基。

像芳环上的其他亲电取代反应一样，当芳环上有甲基、甲氧基等邻对位定位基时，傅-克酰基化反应更容易进行。

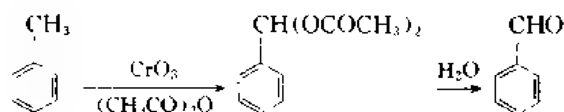
在 $AlCl_3$-Cu_2Cl_2 存在下，芳烃与一氧化碳和氯化氢作用可以生成环上引入一个甲酰基的产物，这个反应叫做伽特曼-科赫反应。这个反应常用来由烷基苯制备相应的芳醛。例如：



对甲基苯甲醛（46%～51%）

12.2.5 芳烃侧链的氧化

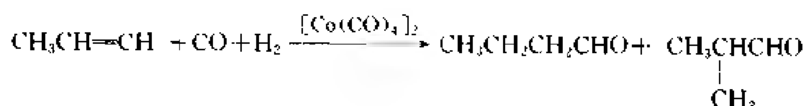
芳环侧链上的 α-H 原子受了芳环的影响，容易被氧化。控制反应条件，可以由芳烃氧化成相应的芳醛或芳酮。芳环上的甲基可以被氧化成醛基，生成芳醛。但醛能继续氧化成芳酸，故由芳烃直接氧化制备芳醛时，必须选用适当的氧化剂。例如用氧化铬-乙酐等为氧化剂，可使反应主要停留在生成芳醛的阶段。



因反应过程中生成的二乙酸酯不易被氧化，把它分离出来，然后水解即可得到芳醛。

12.2.6 羰基合成

烯烃与一氧化碳和氢气在某些金属的羰基化合物，如八羰基二钴 $[Co(CO)_4]_2$ 的催化作用下，于 110～200℃、10～20 MPa 下，可以发生反应，生成多一个碳原子的醛。这个反应叫做羰基合成。例如：



羰基合成的原料大多用双键在链端的 α-烯烃，其产物以直链醛为主（直链与支链产物之比约 4∶1）。

12.3 醛、酮的物理性质

室温下除甲醛是气体外，十二个碳原子以下的醛、酮都是液体，高级醛、酮是固体。低级醛带有刺鼻的气味，但中级醛（如 $C_8 \sim C_{13}$）则有果香味，常用于香料工业。

一般低级醛、酮的沸点比相对分子质量相近的醇要低得多，这是因为醛、酮本身分子之间不能形成氢键，没有缔合现象的缘故。然而羰基是个极性基团，所以分子之间偶极的静电引力比较大，因此醛、酮的沸点一般比相对分子质量相近的非极性化合物（例如烃类）高。例如：

	相对分子质量	沸点/℃
甲醇	32	64.7
甲醛	30	−21
乙烷	30	88.6

但这种沸点上的差距随着分子中碳原子数目的增加而逐渐缩短（见图 12-3）。

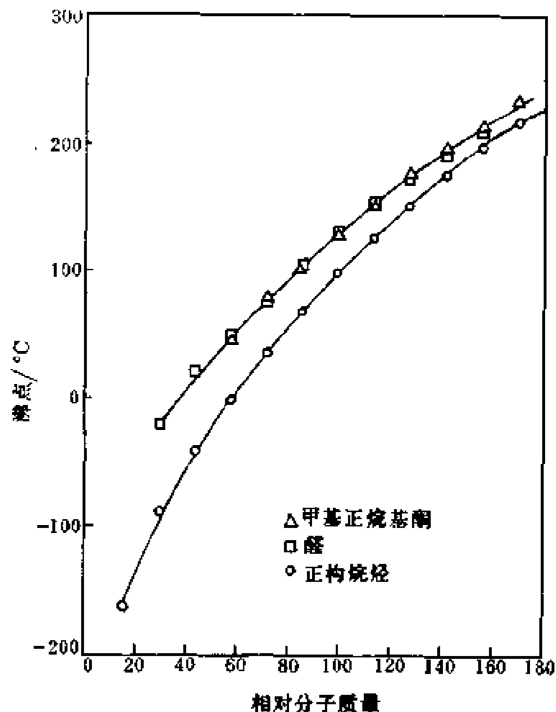


图 12-3 醛、酮沸点与烷烃沸点的比较

低级醛、酮在水中有相当大的溶解度。甲醛、乙醛、丙酮都能与水混溶。醛、酮都能溶于

有机溶剂。丙酮能溶解很多有机化合物，它本身就是一个很好的有机溶剂。常见醛、酮的物理常数见表 12-2。

表 12-2　常见醛、酮的物理常数

名　称	构　造　式	熔点/℃	沸点/℃
甲醛	HCHO	−92	−21
乙醛	CH_3CHO	−121	20.8
2-丁烯醛（巴豆醛）	$CH_3CH{=}CHCHO$	−76.5	101.0
苯甲醛	$C_6H_5{-}CHO$	−26	178.1
2-苯基丙醛	$C_6H_5{-}CH(CH_3){-}CHO$		202~5
邻羟基苯甲醛（水杨醛）	$o{-}HO{-}C_6H_4{-}CHO$	−7	197
丙酮	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	−94.8	56.1
2-戊酮	$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	−77.8	101.7
乙烯酮	$CH_2{=}C{=}O$	−151	−56
环己酮	环己基$=O$	−16.4	155.7
苯乙酮	$C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$	20.5	202.0
2,3-戊二酮（α-戊二酮）	$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$		108
2,4-戊二酮（β-戊二酮）	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	23	139 (99458Pa)
3-苯基丙烯醛	$C_6H_5{-}CH{=}CHCHO$	−7.5	253

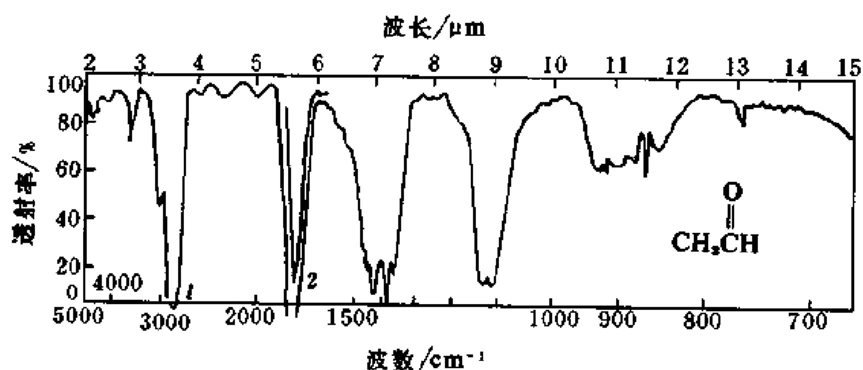


图 12-4　乙醛的红外光谱

1. 醛基 C—H 伸缩振动；2. C=O 伸缩振动（~1730 cm^{-1}）

羰基化合物的红外光谱在 1680~1850 cm^{-1}处有一个强的羰基伸缩振动吸收峰，特征性强，

对鉴别羰基非常有效。醛和酮的伸缩振动吸收峰位置相近，不易区别，但因醛基（—CHO）的C—H键在2720 cm^{-1}处有峰形尖锐的特征吸收峰，故可由此识别醛基的存在。羰基吸收峰的位置还与邻近基团有关，例如C═O与邻近基团发生共轭，则吸收频率降低。在结构分析时，应该考虑各种影响因素。乙醛和苯乙酮的红外光谱见图12-4和12-5。

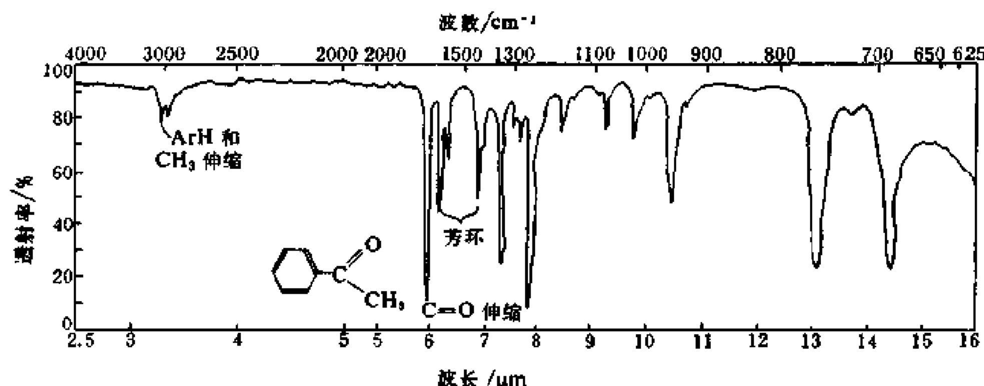


图12-5 苯乙酮的红外光谱

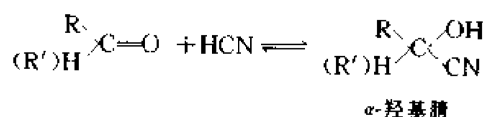
12.4 醛、酮的化学性质

12.4.1 加成反应

如前所述，醛、酮分子中的碳氧双键与烯烃分子中的碳碳双键有相似之处，也是由一个σ键和一个π键所组成。因此，醛、酮也像烯烃一样，能够发生一系列加成反应。但是碳氧双键由于氧的电负性较强，电子云偏向于氧原子，它是极性的，并且在这个基团中碳原子与氧原子的活性不同，所以醛、酮的加成与烯烃的加成又有明显的区别。

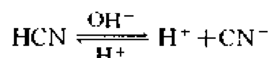
碳是第四族元素，碳负离子C^-、碳正离子C^+都是比较不容易形成的，即使在反应过程中形成了这些离子，它们也是比较活泼的，一旦形成就很快与别的试剂作用。然而氧原子却具有较大容纳负电荷的能力，它可以形成比较稳定的氧负离子。所以碳氧双键中带部分正电荷的碳与带部分负电荷的氧相比，前者要活泼得多。因此碳氧双键容易被带有负电荷或带有未共用电子对的基团或分子所进攻，而不像烯烃那样容易与缺电子的亲电试剂相作用。烯烃的加成一般由亲电试剂进攻而发生，是亲电加成（见3.6.2）；而醛、酮则容易在HCN、$NaHSO_3$、ROH、RMgX等亲核试剂的进攻下发生加成。由亲核试剂进攻而发生的加成反应叫做亲核加成反应［见4.4.2（3）］。

（1）与氰化氢加成　氰化氢能与醛及大多数脂肪族酮发生加成反应，生成α-羟基腈（即氰醇）。

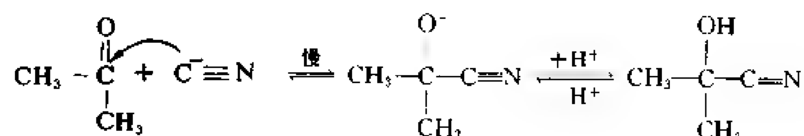


丙酮与氰化氢的加成反应进行得很慢。但如果在反应物中加入一些氢氧化钠溶液，则反应可以加速。反之，如果加入一些酸，则反应更慢。这是因为HCN是个很弱的酸，它不易离解成

H^+和CN^-、酸或碱的加入，都能影响它的电离平衡：



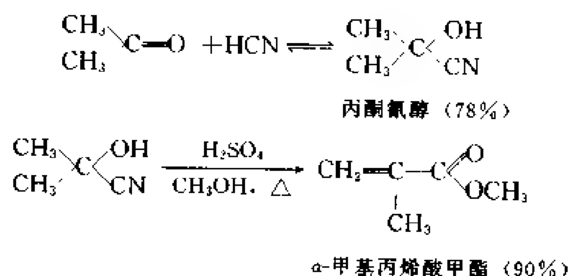
加碱可使平衡向右移动，CN^-的浓度增加，而加酸则平衡向左移动，CN^-浓度更低。由此可知在丙酮与HCN的加成反应中，起决定作用的是CN^-离子。CN^-离子是一个强的亲核试剂，它对羰基的加成反应历程可表示如下：



反应分两步进行。首先是亲核试剂CN^-对羰基的进攻。然后是负离子中间体的质子化。第一步反应即亲核试剂进攻的一步，是反应中最慢的一步，也是决定整个反应速度的一步。

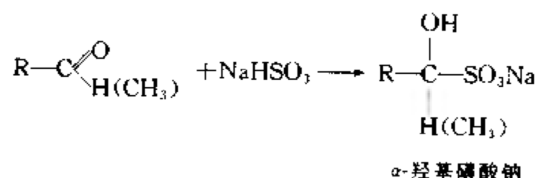
氰化氢有剧毒，且挥发性较大（沸点26.5℃），故在羰基化合物与氰化氢加成时，为了避免直接使用氰化氢，通常是把无机酸加入醛（或酮）和氰化钠水溶液的混合物中，以便HCN一生成就立即与醛（或酮）作用。但在加酸时应注意控制溶液的pH值，使之始终偏于碱性（pH值约为8）以利于反应的进行。

α-羟基腈是一类很有用的有机合成中间体，氰基能水解成羧基，能还原成氨基。α羟基腈水解时随着反应条件不同，或者得到羟基酸，或者得到不饱和酸。"有机玻璃"——聚α甲基丙烯酸甲酯的单体α-甲基丙烯酸甲酯就是以丙酮为原料，通过下列反应制得的。



第一步反应是丙酮与HCN的加成，在第二步反应中则包括了水解、酯化和脱水等反应。

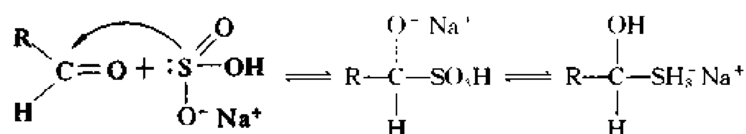
（2）与亚硫酸氢钠加成　大多数醛和脂肪族甲基酮能与亚硫酸氢钠发生加成反应，生成α-羟基磺酸钠。



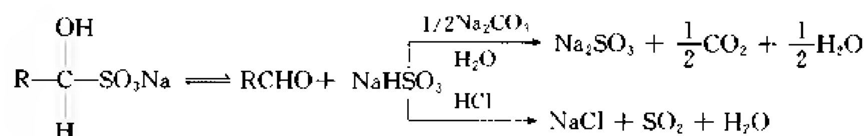
α-羟基磺酸钠易溶于水，但不溶于饱和的亚硫酸氢钠溶液中。将醛、酮与过量的饱和亚硫酸氢钠水溶液（40%）混合在一起，醛和甲基酮很快就会有结晶析出。所以这个反应可用以鉴别醛、酮。

在加成时，羰基碳原子与亚硫酸氢根中的硫原子相结合，生成磺酸盐。因为亚硫酸氢根离子体积相当大，所以羰基碳上所连的基团越小，反应越容易进行，如所连基团太大时，反应就难以进行。因此非甲基酮一般难于和亚硫酸氢钠加成。

HSO_3^- 离子的亲核性与 CN^- 离子相近。羰基与 $NaHSO_3$ 的加成反应历程也和与 HCN 的加成相似。可以表示如下：

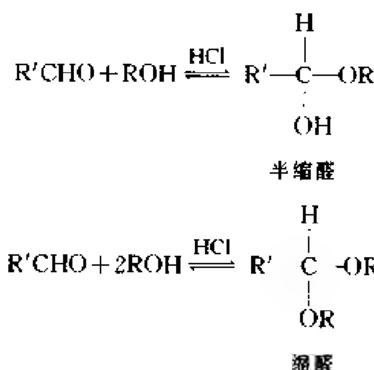


这个加成反应是个可逆反应。如果在加成产物的水溶液中加入酸或碱，使反应体系中的亚硫酸氢钠不断分解而除去，则加成产物也不断分解而再变成醛。因此亚硫酸氢钠加成产物的生成和分解，常被利用来分离和提纯某些羰基化合物。

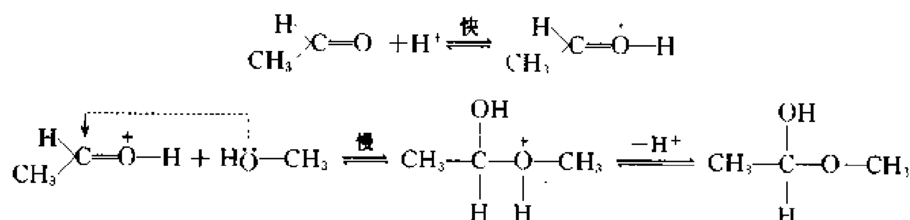


将 α-羟基磺酸钠与等摩尔的 NaCN 作用，则磺酸基可被氰基取代，生成 α-羟基腈，这是由醛、酮间接制备 α-羟基腈的很好方法，因为这样可以避免使用有毒的氰化氢，并且产率也比较高。

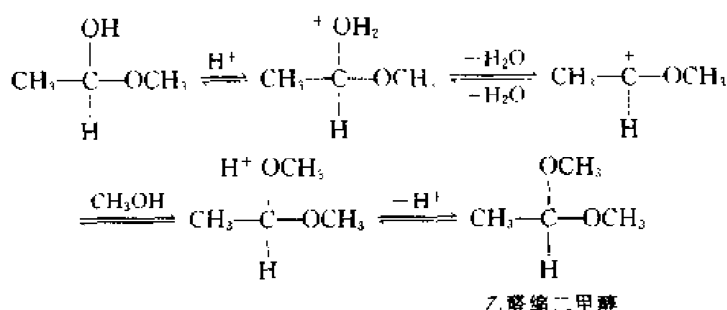
（3）与醇加成　将醛溶解在无水醇中，通入 HCl 气体或加入其他无水强酸，则在酸的催化下，醛能与一分子醇加成，生成半缩醛。半缩醛不稳定，一般很难分离出来。它可以与另一分子醇进一步缩合，生成缩醛。所以在过量的醇中，得到的是醛与两分子醇作用的产物——缩醛。



半缩醛的生成是羰基在酸催化下的亲核加成反应。反应的第一步是羰基的质子化。质子化的结果，带正电的氧电负性更大，从而更增加了羰基碳原子的正电性，这就使它更容易受亲核试剂的进攻。第二步是亲核性较弱的醇分子对质子化羰基的加成，然后失去一个质子，而生成半缩醛。在全部反应过程中，决定反应速度的是亲核试剂进攻的一步。

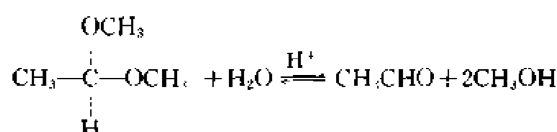


半缩醛在酸性催化剂作用下，可以失去一分子水，形成一个碳正离子，然后再与另一分子醇作用，最后生成稳定的缩醛。



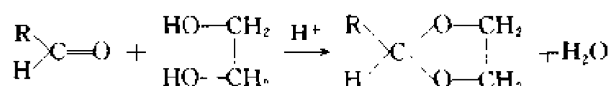
乙醛缩二甲醇

缩醛可以看作是同碳二元醇的双醚。它对碱以及对氧化剂都相当稳定。但由于在酸催化下生成缩醛的反应是可逆的，故在酸的存在下，缩醛可以水解成原来的醛和醇。在这一点上缩醛与醚有所不同。

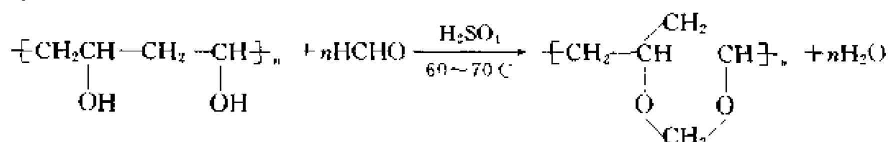


在有机合成中常利用缩醛的生成和水解来保护醛基。醛基是相当活泼的基团。当含有醛基的分子进行分子中其他基团的氧化等反应时，醛基往往也会发生反应而有所变化。为了使醛基保留不变，可先将醛转变成缩醛，然后再进行分子中其他基团的转化反应，最后再使缩醛水解而重新获得原来的醛基。

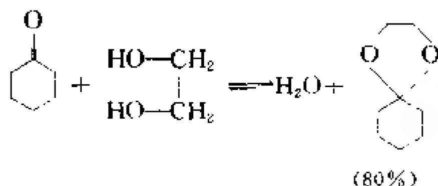
生成缩醛的反应不单限于一元醇和醛，也能用二元醇和醛生成环状缩醛。



此反应也是通过半缩醛进行的，由于能形成稳定的五元环，所以更容易进一步生成缩醛。这个反应已用于工业生产中，例如，在制造合成纤维“维尼纶”时就用甲醛与聚乙烯醇进行缩醛反应。

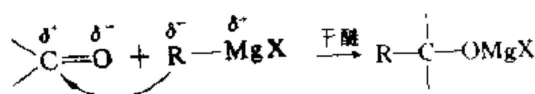


酮也能与醇生成半缩酮或缩酮，但反应较为困难。而酮和 1,2-或 1,3-二元醇比较容易生成环状缩酮。



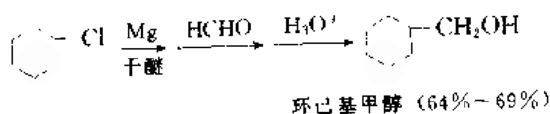
(4) 与格利雅试剂加成　醛、酮能与格利雅试剂加成，加成产物水解则生成醇(见 10.2.4)。

有机金属镁化合物中的碳镁键是高度极化的，碳原子带部分负电荷，镁原子带部分正电荷($\overset{\delta^-}{C}—\overset{\delta^+}{Mg}$)。带部分负电荷的碳原子是很强的亲核试剂。格利雅试剂与羰基的反应也是亲核加成反应。

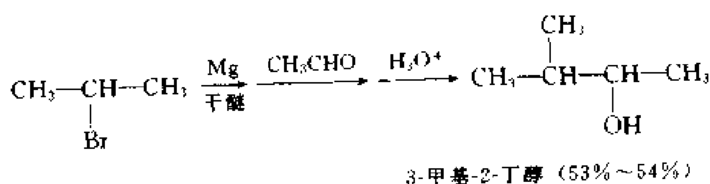


烷氧基卤化镁

加成产物用稀酸处理，即水解成醇。通过上述加成反应，可以使许多卤化物转变成一定的醇。例如：

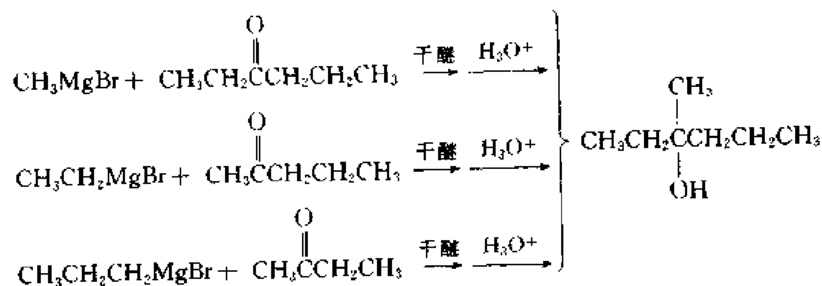


环己基甲醇（64%～69%）

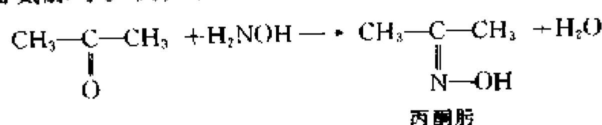


3-甲基-2-丁醇（53%～54%）

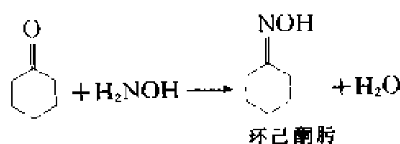
同一种醇可用不同的格利雅试剂与不同的羰基化合物作用生成。例如：



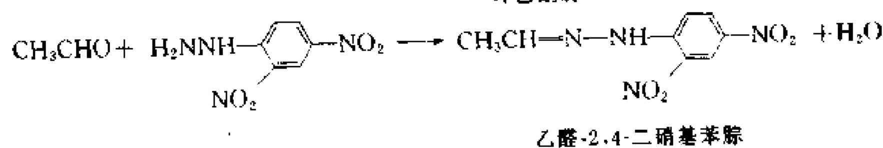
（5）与氨的衍生物反应　醛、酮能和氨的衍生物，例如羟胺（NH_2OH）、肼（NH_2NH_2）、2,4-二硝基苯肼（$NH_2NH-C_6H_3(NO_2)_2$）和氨基脲（$NH_2NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$）等作用，分别生成肟、腙、2,4-二硝基苯腙和缩氨脲等。例如：



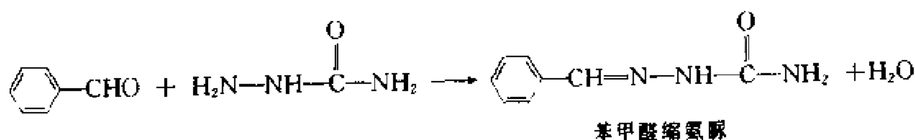
丙酮肟



环己酮肟

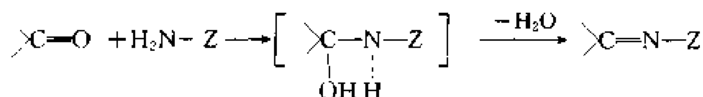


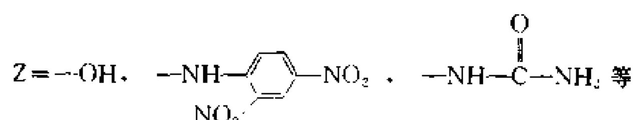
乙醛-2,4-二硝基苯腙



苯甲醛缩氨脲

从反应物和产物的结构来看，这些反应都可看作是缩合反应。实际上反应的第一步是羰基的亲核加成，但加成产物不稳定，能随即失去一分子水，而生成具有 $\rangle C{=}N-$ 结构的产物。整个反应可用如下通式表示：



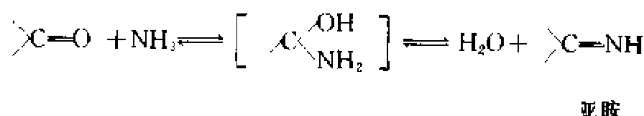


所以醛、酮与氨衍生物的反应是加成-脱水反应。

氨衍生物对羰基的加成反应一般可以在弱酸催化下进行，其历程与醇对羰基的加成相类似。这些氨的衍生物具碱性，可以与酸成盐，如羟胺盐酸盐（$NH_2OH \cdot HCl$）。因盐比它们的游离碱稳定，不易被氧化，故通常以盐的形式保存。因盐中氮原子上的未共用电子对已与质子相结合而失去其亲核能力，所以使用时必须调节溶液的 pH 值，使反应溶液的酸度既能使一部分羰基化合物质子化，又不致于使氨衍生物全部成盐而失去亲核能力。也就是应把溶液的 pH 值调至可以保留部分游离的氨衍生物的范围内，以利于反应的进行。

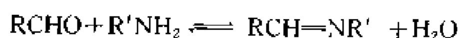
醛、酮与氨衍生物的反应，除具有合成意义外，也常用于羰基化合物的鉴定和分离。因为反应后的生成物大部分是固体，且具有一定的熔点，可利用来鉴别醛、酮。它们在稀酸作用下，也可以水解成原来的醛或酮，因此这个反应也可用以分离和提纯醛、酮。

醛、酮也能与氨进行上述反应，但生成的是极不稳定的亚胺。它极容易水解成原来的醛、酮和氨，所以这个反应并不重要。



亚胺

如果用伯胺代替 NH_3，生成的是取代亚胺。取代亚胺又叫做希夫碱。



取代亚胺也不太稳定，但若 $\rangle C{=}N-$ 的碳上或氮上连有一个或一个以上芳基时，则是稳定的化合物。因此由芳醛生成的希夫碱都是稳定的化合物。例如：

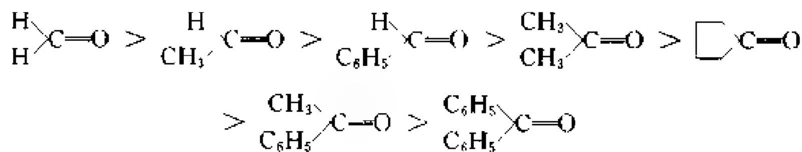


苯亚甲基苯胺（84%～87%）

希夫碱还原可得仲胺，有机合成上常利用芳醛与伯胺作用生成的希夫碱，加以还原以制备仲胺。

醛、酮的加成反应都是亲核加成。亲核加成的难易不仅与试剂的亲核性大小有关，也与羰基化合物的结构有关。当羰基碳上连有供电的烷基时，羰基碳原子的正电性降低，不利于亲核试剂的进攻，因而加成反应的速度减慢。但是，烃基结构的立体因素对羰基活性的影响更大。在

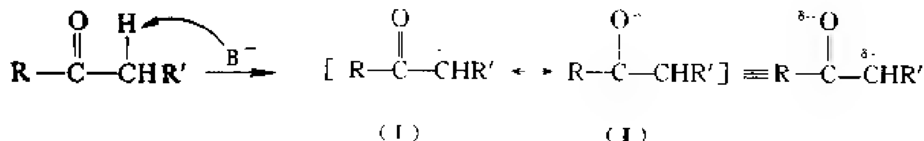
加成反应过程中，羰基碳原子由原来 sp^2 杂化的三角形结构变成了 sp^3 杂化的四面体结构。因此当碳原子所连基团体积比较大时，加成后基团之间就比原来拥挤，使加成可能产生立体障碍，所以醛和甲基酮能与 $NaHSO_3$ 加成，而非甲基酮就难于加成。以下列化合物为例，醛、酮的加成反应活性，一般具有如下的由易到难的顺序。



12.4.2 α 氢原子的活泼性

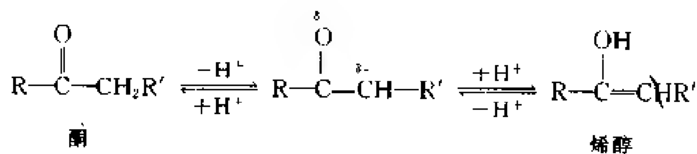
(1) 酮-烯醇互变异构　醛、酮 α 碳上的氢原子因受羰基的影响而具有较大的活泼性。它比较容易在碱存在下作为质子而离去，因此，也可以说醛、酮的 α 氢原子具有较大的酸性。一般简单醛、酮的 pK_a 值约为 19～20，比乙炔的酸性（$pK_a=25$）大。

醛、酮失去一个 α 氢原子后形成一个负离子。但由此而形成的负离子与烷烃失去一个氢原子所形成的碳负离子不同。由醛、酮失去 α 氢原子所形成的负离子，其负电荷不完全在 α 碳上。它可以用两个共振结构式来表示：



由此可见，氧原子和 α 碳原子都带有部分负电荷。因氧的电负性较大，能更好地容纳负电荷，所以两个共振结构式中（Ⅱ）式的贡献较大。

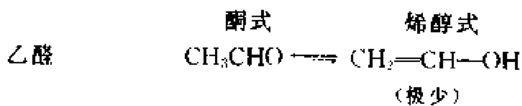
由于氧上和碳上都带有部分负电荷，所以当它接受一个质子时就有两种可能：若碳上接受质子，就形成醛或酮；若氧上接受质子，就形成烯醇。负离子接受质子变成醛、酮或烯醇的转化都是可逆的。这些相互转化可表示如下：

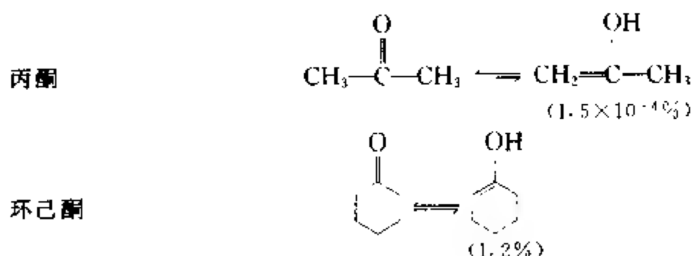


由上式可见，酮失去 α 氢原子所形成的负离子，与烯醇失去羟基氢所形成的负离子是同样的。所以也常把这种负离子叫做烯醇负离子。

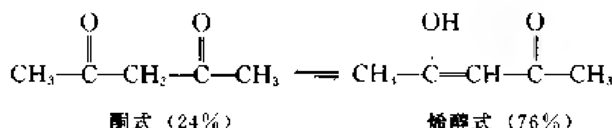
酮与相应的烯醇是构造异构体，通常它们可以互相转变。在微量酸或碱的存在下，酮和烯醇互相转变很快就能达到动态平衡，这种能够互相转变而同时存在的异构体叫做互变异构体。酮和烯醇的这种异构现象就叫做酮-烯醇互变异构。

含有一个羰基且结构比较简单的醛、酮（如乙醛、丙酮等）的烯醇式在互变平衡混合物中含量很少。例如：

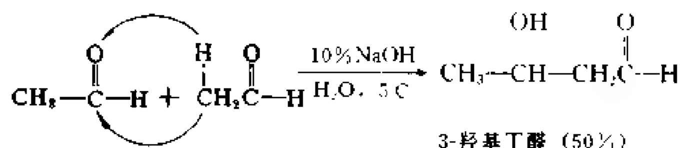




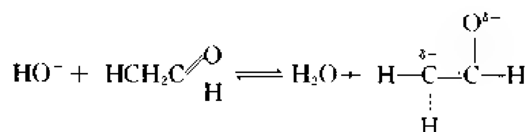
这些醛、酮的酮式所以比较稳定，可以从酮式和烯醇式各键键能之和不同中看出来(酮式的总键能大于烯醇式)。对于两个羰基之间只隔有一个饱和碳原子的β-二羰基类化合物来说，由于共轭效应，烯醇式的能量降低，因而稳定性增加，所以在平衡混合物中它的含量要高得多。例如：



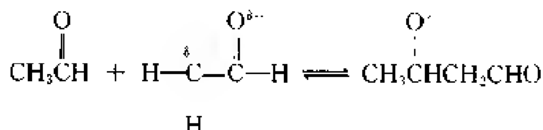
(2) 羟醛缩合反应　在稀碱存在下，醛可以两分子相互作用，其中一分子醛的α氢原子加到另一分子醛的羰基氧原子上，而其余部分则加到羰基的碳原子上，生成的产物是β-羟基醛。因此这个反应叫做羟醛缩合（或醇醛缩合）反应。通过羟醛缩合，在分子中形成了新的碳碳键，增长了碳链。例如：



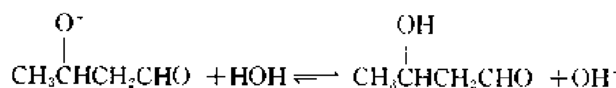
这个反应的历程是分两步进行的。第一步是碱夺取一分子乙醛中α碳上的一个质子，生成烯醇负离子。



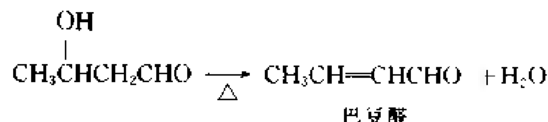
第二步是这个负离子作为亲核试剂与另一分子乙醛发生亲核加成反应，生成一个烷氧负离子。



烷氧负离子是比OH^-更强的碱，它能从水分子夺取一个质子而生成羟基醛。



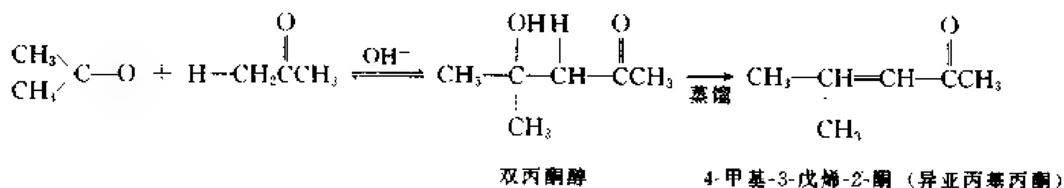
由乙醛生成的β-羟基醛受热时容易失去一分子水，生成α,β-不饱和醛（巴豆醛）。



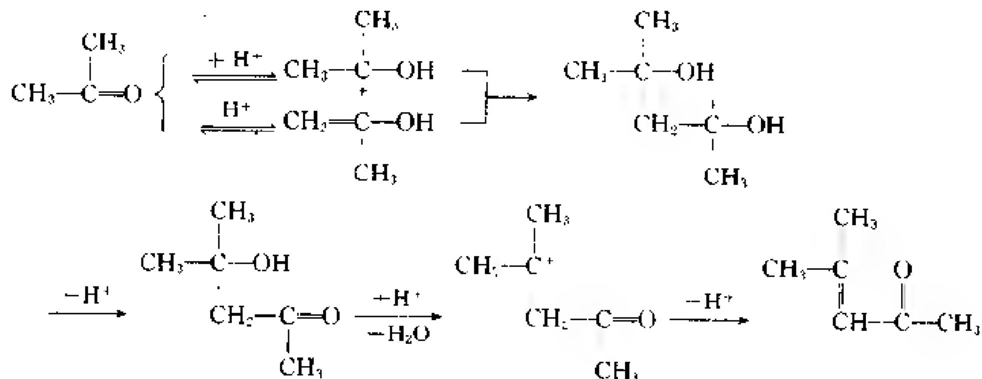
凡α碳上有氢原子的β-羟基醛都容易失去一分子水。这是因为α氢原子比较活泼，并且失水后

的生成物具有共轭双键，因而比较稳定。有些 β-羟基醛非常容易失水，以致往往不能把它们分离出来，而只能得到它们的失水产物——烯醛。

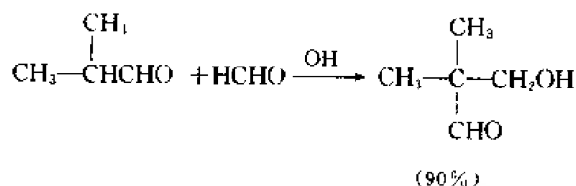
含有 α 氢原子的酮也能起类似反应，最后生成 α，β-不饱和酮。例如丙酮在碱的存在下，可以先生成双丙酮醇，但在平衡体系中，产物的百分比很小。如果能使产物在生成后，立即脱离碱催化剂，也就是使产物脱离平衡体系，最后就可使更多的丙酮转化为双丙酮醇，产率可达70%～80%。双丙酮醇受热失水后可生成相应的烯酮。



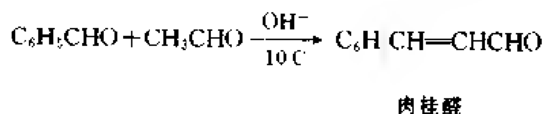
在酸性介质中亦能进行羟醛缩合。例如，丙酮能由酸催化经过下列途径生成异亚丙基丙酮。



两种不同的含有 α 氢原子的羰基化合物之间也能进行羟醛缩合反应(称为交叉羟醛缩合)。但反应后有四种可能的产物，实际得到的总是复杂的混合物。所以这种交叉缩合没有实用意义。如果参与反应的羰基化合物之一不含有 α 氢原子(如甲醛、三甲基乙醛、苯甲醛等)，则产物种类减少。因为不含有 α 氢原子的醛、酮，不可能脱去质子而成为亲核试剂。例如：

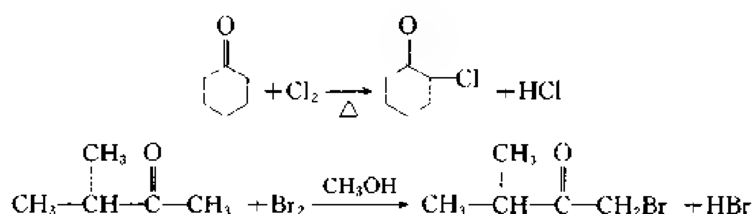


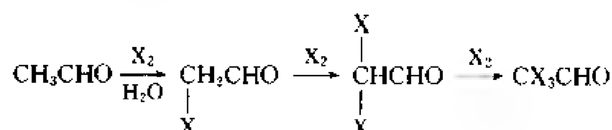
苯甲醛与含有 α 氢原子的脂肪族醛、酮缩合，可以生成芳香族的 α,β-不饱和醛、酮。例如：



由 α，β-不饱和醛的进一步转化可以制备许多其他各类芳香族化合物。例如，由肉桂醛选择氧化可得肉桂酸，还原则得肉桂醇，等等。

(3) 卤化反应和卤仿反应　醛、酮分子中的 α 氢原子容易被卤素取代，生成 α-卤代醛、酮。例如：

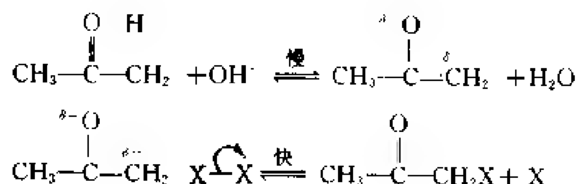




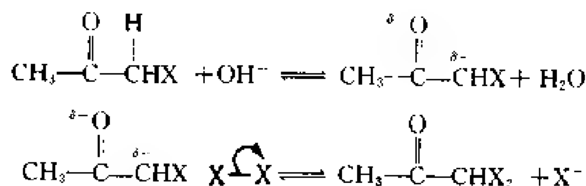
一卤代醛或酮往往可以继续卤化为二卤代、三卤代产物。例如：

$$\mathrm{CH_3CHO} \xrightarrow[\mathrm{H_2O}]{\mathrm{X_2}} \underset{\substack{|\\ \mathrm{X}}}{\mathrm{CH_2CHO}} \xrightarrow{\mathrm{X_2}} \overset{\substack{\mathrm{X}\\ |}}{\underset{\substack{|\\ \mathrm{X}}}{\mathrm{CHCHO}}} \xrightarrow{\mathrm{X_2}} \mathrm{CX_3CHO}$$

这类反应可以被碱或酸所催化。当用碱催化时，卤化反应速度很快，不仅不能使反应控制在生成一卤或二卤代物阶段，而且同碳三卤代物还会和碱作用进一步分解。碱催化的卤化反应历程是：醛、酮在碱的作用下，先失去一个 α 氢原子生成烯醇负离子，然后与卤素作用生成卤代物。

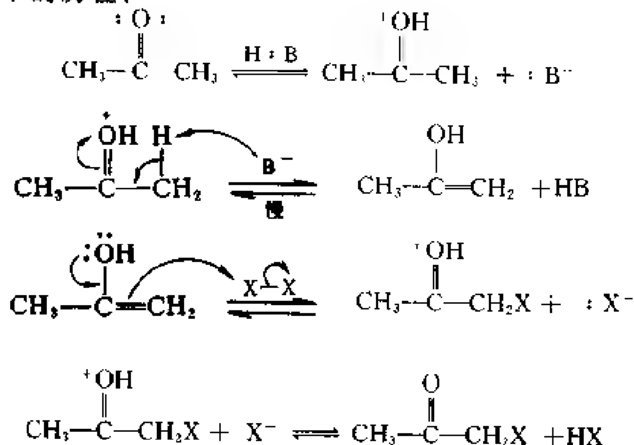


卤代物还会继续反应：



直至生成同碳三卤代物并被碱分解为止。

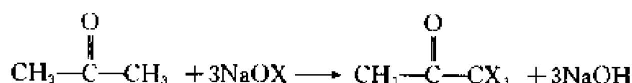
用酸催化时则有如下的历程：



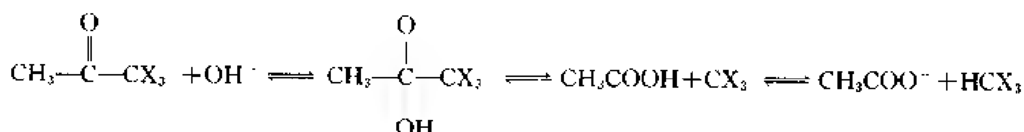
总之，催化形成的烯醇负离子或烯醇一旦形成后很快就和卤素作用。所以，反应总速率仅与酸、碱的浓度有关，而与卤素的反应是所有反应中最快的一步，卤素的浓度不影响反应速度。

醛、酮的一个 α 氢原子被取代后，由于卤原子是吸电子的，它所连的 α 碳上的氢原子在碱的

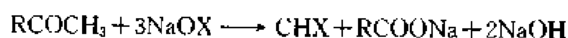
作用下更容易离去，因此第二个 α 氢原子就更容易被卤代。这样，凡具有 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 结构的醛、酮（即乙醛和甲基酮）与卤素的碱溶液（亦即次卤酸盐溶液）作用时，反应总是顺利地进行到生成同碳三卤代物。例如：



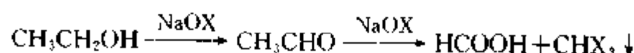
而这种三卤代物在碱的存在下，会进一步发生三卤甲基和羰基碳之间键的裂解。因此，最后得到的是羧酸盐和三卤甲烷。



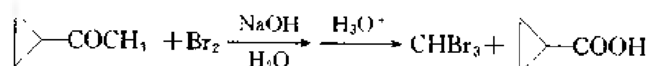
三卤甲烷俗称卤仿，$CHCl_3$、$CHBr_3$ 和 CHI_3 分别称为氯仿、溴仿和碘仿。故含有 CH_3CO- 的醛、酮与卤素的碱溶液作用，最后生成三卤甲烷的反应叫做卤仿反应。整个反应可用下式表示：



凡含有 $CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}H}-$ 基团的化合物，遇卤素的碱溶液都能首先被氧化成含 $CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}-$ 基团的化合物，然后发生卤化和裂解，最后生成卤仿。例如：



氯仿和溴仿反应也是制备羧酸的一种方法。主要用于制备用其他方法难于制得的羧酸，且生成比原料少一个碳的羧酸。例如：



碘仿反应常用于结构测定。因为碘仿是不溶于水的亮黄色固体，且具有特殊气味，由此可以很易识别是否发生碘仿反应。乙醛或甲基酮与碘的碱溶液作用，很快就有明显的黄色沉淀析出。次卤酸盐溶液本身是氧化剂，所以碘仿反应可用以鉴别乙醛、甲基酮以及含有 CH_3CHOH- 的醇。

12.4.3　氧化和还原

（1）氧化反应　醛和酮的化学性质在以上许多反应中基本相同，但在氧化反应中却有较大的差别。这与醛和酮在结构上的不同有关。醛的羰基碳上连有一个氢原子，而酮则没有这个氢原子，所以醛比酮容易被氧化。使用弱的氧化剂，例如费林试剂（以酒石酸盐作为络合剂的碱性氢氧化酮溶液）或托伦斯试剂（硝酸银的氨溶液）都可以使醛氧化。费林试剂中含有两价铜离子（以络离子形式存在）。蓝绿色的费林溶液与醛作用时，醛被氧化，两价铜则被还原成红色的氧化亚铜沉淀。托伦斯试剂中含有银离子[以 $Ag(NH_3)_2^+$ 形式存在]。无色的托伦斯试剂与醛作用时，醛被氧化、银离子则被还原成金属银．金属银或者以黑色沉淀析出，或者附在试管壁上形成银镜。

$$RCHO+2Cu(OH)_2+NaOH \xrightarrow[\triangle]{} RCOONa+Cu_2O\downarrow+3H_2O$$

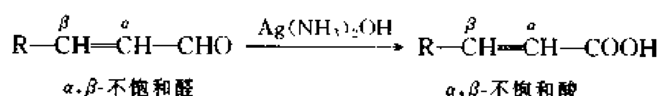
蓝绿色  红色

$$RCHO+2Ag(NH_3)_2OH \xrightarrow[\triangle]{} RCOONH_4+2Ag\downarrow+H_2O+3NH_3$$

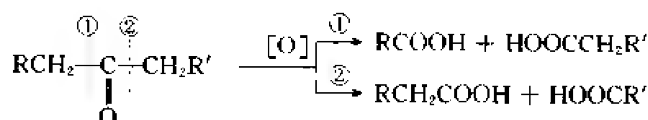
 无色 银镜

醛与这些氧化剂的作用，有明显的颜色变化或有沉淀生成，酮则没有这些现象，因此常用这些试剂区别醛和酮。

利用上述弱氧化剂使醛氧化成羧酸的反应，在特殊情况下也可作为由醛制备羧酸的一种合成方法。例如，要从 α,β-不饱和醛（通过羟醛缩合得到）氧化成 α,β-不饱和酸时，为了避免碳碳双键被氧化破裂，即可用托伦斯试剂作为氧化剂。



酮不易氧化，但在强氧化剂（如重铬酸钾加浓硫酸）存在下，羰基和 α 碳原子之间会发生碳碳键的断裂而生成多种较低级羧酸的混合物。例如：



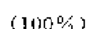
酮的氧化因产物复杂，一般说来在合成上没有实用意义。但己二酸的工业制法之一就是由环己酮氧化。因为环己酮氧化时羰基与任一 α 碳原子之间键的断裂，只生成一种产物。

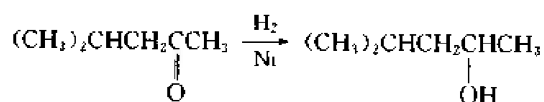


(2) 还原反应　醛、酮可以被还原，在不同条件下，用不同的试剂可以得到不同的产物。

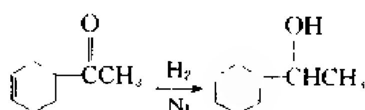
(A) 催化加氢　醛、酮在金属催化剂 Ni、Cu、Pt、Pd 等存在下与氢气作用，可以在羰基上加一分子氢，生成醇。醛加氢生成伯醇，酮加氢得到仲醇。例如：

$$CH_3(CH_2)_4CHO \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3(CH_2)_4CH_2OH$$


(100%)

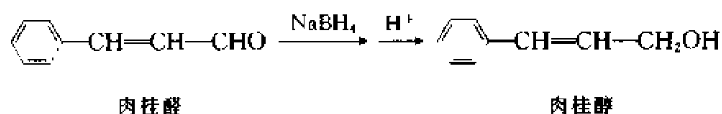


醛、酮催化加氢产率高，后处理简单。但是催化剂较贵，并且如果分子中还有其他不饱和基团，如 >C═C<、—C≡C—、—NO_2、—C≡N 等，那么这些基团也将同时被还原。例如：



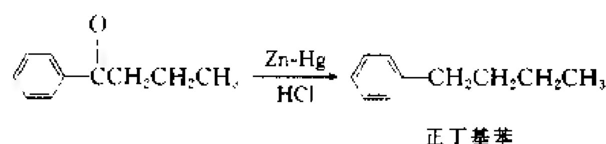
(B) 用金属氢化物还原　醛和酮也可以被金属氢化物还原成相应的醇。常用的还原剂有氢化硼钠 $NaBH_4$（又名硼氢化钠、钠硼氢）、氢化铝锂 $LiAlH_4$（又名锂铝氢）等。

氢化硼钠在水或醇溶液中是一种缓和的还原剂，并且选择性高，还原效果好。它只还原醛、酮的羰基，而不影响分子中其他不饱和基团。例如：

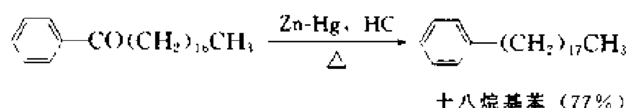


氢化铝锂对碳碳双键、碳碳叁键也没有还原作用，但它的还原性较氢化硼钠强，除能还原醛、酮外，羧酸和酯的羰基，以及除碳碳重键以外的许多不饱和基团（如$—NO_2$、$—C≡N$ 等）都能被还原，并且反应进行得很平稳，产率也很高。

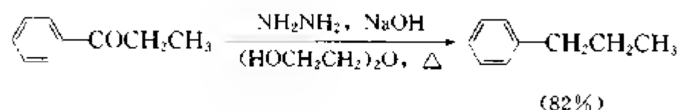
(C) 克莱门森还原　醛和酮用锌汞齐加盐酸还原时可以转化为烃。例如：



这个反应叫做克莱门森还原。它是将羰基还原成亚甲基的一个较好的方法，在有机合成上常有应用。例如，芳烃与直链卤烷进行傅-克烷基化反应时，主要生成烷基重排后的产物。但芳烃进行傅-克酰基化反应时没有重排现象。因此，直链烷基苯可以通过先将芳烃进行酰基化反应得到酮，然后用克莱门森还原法来制备。例如：



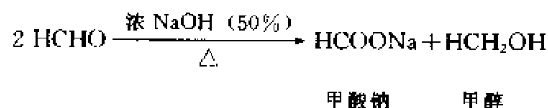
(D) 沃尔夫-凯惜纳-黄鸣龙反应　将醛或酮与肼在高沸点溶剂，如在一缩乙二醇（$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$）中与碱一起加热，羰基先与肼生成腙，腙在碱性加热条件下失去氮，结果羰基变成亚甲基。例如：

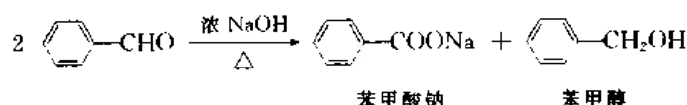


这个反应叫做沃尔夫-凯惜纳-黄鸣龙反应。

克莱门森反应和沃尔夫-凯惜纳-黄鸣龙反应都是把羰基还原成亚甲基的反应。但前者是在强酸条件下进行的，而后者是在强碱条件下进行的。这两种还原法，可以根据反应物分子中所含其他基团对反应条件的要求，选择使用。

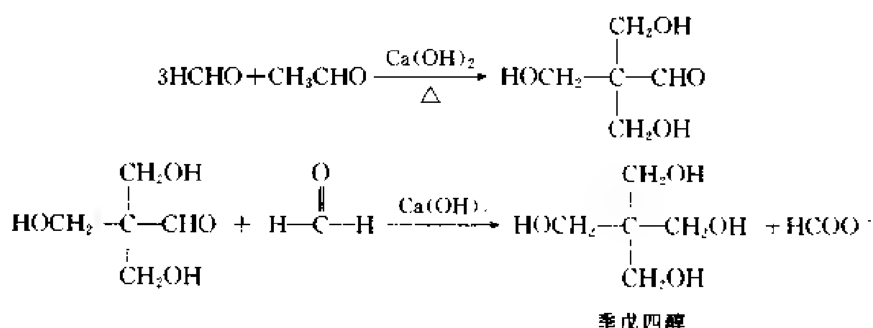
(3) 坎尼扎罗反应　不含 α 氢原子的醛在浓碱存在下可以发生歧化反应，即两分子醛相互作用，其中一分子醛还原成醇，另一分子醛氧化成酸。例如：





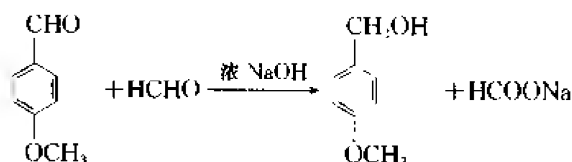
这个反应叫做坎尼扎罗反应。

两种不同的不含 α 氢原子的醛在浓碱条件下也能进行歧化反应(交叉歧化反应),但产物相当复杂,包括两种羧酸和两种醇。但若两种醛之一为甲醛,则由于甲醛还原性强,反应结果总是另一种醛被还原成醇而甲醛氧化成酸。所以,有甲醛参与的交叉歧化反应在有机合成上还是很有用的。例如,在由甲醛和乙醛制备季戊四醇的反应中就包括交叉羟醛缩合和交叉歧化反应。



季戊四醇也是一个重要的化工原料,多用于高分子工业,它的硝酸酯(即季戊四醇四硝酸酯)是个心血管扩张药物。

凡醛基直接连在芳环上的芳醛都没有 α 氢原子,所以常用坎尼扎罗反应制备某些芳香族醇。例如:



12.5 重要的醛和酮

12.5.1 甲醛

甲醛在常温下是无色的有特殊刺激气味的气体,沸点为−21℃,易溶于水。含甲醛 37%～40%、甲醇 8%的水溶液叫做“福尔马林”[1],常用作杀菌剂和防腐剂。甲醛容易氧化,极易聚合,其浓溶液(60%左右)在室温下长期放置就能自动聚合成三分子的环状聚合物。



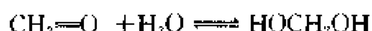
三聚甲醛

三聚甲醛为白色晶体,熔点 62℃,沸点 112℃。在酸性介质中加热,三聚甲醛可以解聚再生成

[1] Formalin。

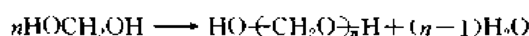
甲醛。

甲醛在水中与水加成，生成甲醛的水合物甲二醇。在水溶液中，甲醛与甲二醇成平衡状态存在。



$$CH_2{=}O + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2OH$$

甲醛水溶液贮存较久会生成白色固体，此白色固体是多聚甲醛，浓缩甲醛水溶液也可得多聚甲醛。这是甲二醇分子间脱水而成的链状聚合物。



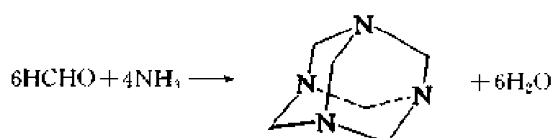
$$nHOCH_2OH \longrightarrow HO{\leftarrow}CH_2O{\rightarrow}_nH + (n-1)H_2O$$

多聚甲醛

多聚甲醛的聚合度 n 为 8～100，加热到 180～200℃时，重新分解出甲醛。因此常将甲醛以这种形式进行储存和运输。

在一定的催化剂存在下，高纯度的甲醛可以聚合成聚合度很大的（n 为 500～5000）高聚物——聚甲醛。聚甲醛是具有一定的优异性能的工程塑料。

甲醛与氨作用，可得六亚甲基四胺，俗称乌洛托品[①]。



六亚甲基四胺

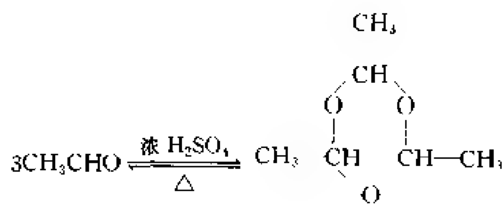
六亚甲基四胺可用作橡胶促进剂等，在有机合成中用以引入氨基。

甲醛是重要的有机合成原料，目前它主要是由甲醇氧化脱氢来生产。将甲醇蒸气和部分空气通过 600～700℃银催化剂层，即生成甲醛。

甲醛大量用于制造酚醛树脂、脲醛树脂、合成纤维（维尼纶）及季戊四醇等等。

12.5.2　乙醛

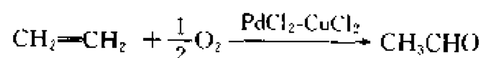
乙醛是无色的有刺激气味的低沸点液体，可溶于水、乙醇及乙醚中，易氧化，易聚合。在少量硫酸存在下，室温时就能聚合成环状三聚乙醛。



三聚乙醛

三聚乙醛是液体，沸点 124℃，在硫酸存在下加热，即发生解聚，所以乙醛多以三聚体形式保存。

乙醛也是重要的有机合成原料。过去乙醛主要由乙炔水合和乙醇氧化制得。随着石油工业的发展，乙烯已成为乙醛的主要原料，在一定催化剂的作用下，乙烯可以用空气直接氧化成乙醛。

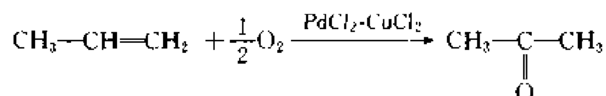


$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{PdCl_2\text{-}CuCl_2} CH_3CHO$$

① Urotropine。

12.5.3 丙酮

丙酮是具有愉快香味的液体，易溶于水并能溶解多种有机物。我国目前除用玉米或糖蜜发酵制备外，还由异丙苯氧化法制苯酚和丙酮(见 11.2.1)。也可由丙烯直接氧化得到。



丙酮是常用的有机溶剂和有机合成原料，应用很广。在高分子工业中用以制备有机玻璃、环氧树脂等。

12.6 核磁共振谱

在有机化合物结构的测定中，核磁共振(NMR)谱有着广泛的应用。核磁共振谱是由具有磁矩的原子核，受辐射而发生跃迁所形成的吸收光谱。在有机化学中，研究得最多，应用最广的是氢原子核(即质子)的核磁共振谱。这种核磁共振谱又叫做质子磁共振(PMR)谱。

质子像电子一样，可以自旋而产生磁矩。在磁场中，质子自旋所产生的磁矩可以有两种取向，或者与磁场方向一致(↑)，或者相反(↓)。

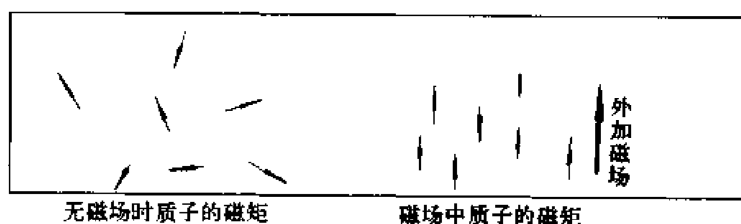


图 12-6 质子磁矩的取向

质子磁矩的两种取向相当于两个能级。磁矩方向与外磁场方向相同的质子能量较低，不相同的则能量较高。若用电磁波照射磁场中的质子，当电磁波的能量与两个能级的能量差相等时，处于低能级的质子就可以吸收能量，跃迁到高能级(辐射能吸收的量子化)。这种现象叫做核磁共振。

用来测定核磁共振的仪器叫做核磁共振仪。理论上讲，可以把物质放在恒定强度的磁场中，由逐渐改变辐射频率来进行测定。当辐射频率恰好等于能级差时，即可发生共振吸收。此时核磁共振仪就可以收到信号。但实际上，因磁场强度与能够引起核磁共振的辐射频率具有一定的比例关系，为操作方便起见，采用的是保持辐射频率不变，而逐渐改变磁场强度的方法。当磁场达到一定强度时，即可发生共振吸收。核磁共振仪收到信号时，就以吸收能量的强度为纵坐标，磁场强度为横坐标绘出一个吸收峰。由此得到的波谱图，就是核磁共振谱，例如图 12-7。

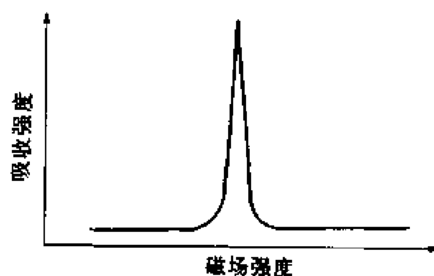
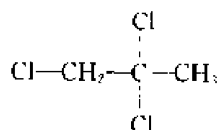


图 12-7 核磁共振谱

质子的能级差是一定的，因此有机分子中的所有质子似乎都应在同一磁场强度下吸收能量。

这样，在核磁共振谱图中就应只有一个吸收峰。但有机化合物分子中的质子，其周围都是有电子的。在外加磁场的作用下，电子的运动能产生感应磁场。因此质子所感受到的磁场强度，并非就是外加磁场的强度。一般说来，质子周围的电子使质子实际感受到的磁场强度要比外加磁场的强度弱些。也就是说，电子对外加磁场有屏蔽作用。屏蔽作用的大小与质子周围电子云密度高低有关。电子云密度愈高，屏蔽作用愈大，该质子的信号就要在愈高的磁场强度下才能获得。有机分子中与不同基团相连接的氢原子的周围电子云密度不一样，因此它们的信号就分别在谱的不同位置上出现。质子信号上的这种差异叫做化学位移。例如，在1，2，2-三氯丙烷分子中有两种质



子：CH_2质子和CH_3质子。它们的化学环境不同。CH_2与氯原子相连，氯是电负性很强的元素，故这里CH_2周围的电子云密度比CH_3低。因此，在核磁共振谱（图12-8）中，随着磁场强度的升高，CH_2质子的吸收峰先出现，CH_3质子的吸收峰后出现。同时，吸收峰的相对强度与同一类质子的数目是相应的。CH_2质子只有两个，而CH_3质子有三个。它们的吸收峰面积之比正是2∶3。

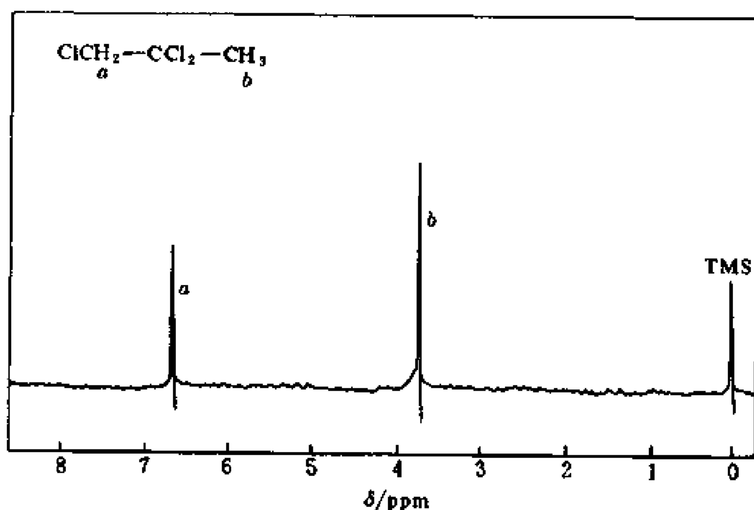


图 12-8　1，2，2-三氯丙烷的核磁共振谱

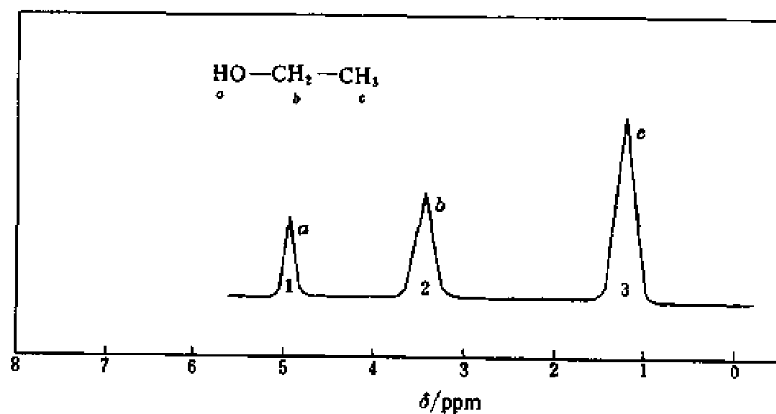


图 12-9　乙醇的核磁共振谱

又如，在乙醇分子中有三种质子：OH 质子、CH_2 质子和 CH_3 质子。在核磁共振谱中，这三种质子的吸收峰，随着磁场强度的升高依次出现，并且吸收峰的面积之比是 1∶2∶3(图 12-9)。

化学环境不同的质子，因受不同程度的屏蔽作用，在谱中的不同位置上出现吸收峰，但这种位置上的差异是很小的，很难精确地测出化学位移的绝对数值。故通常是以四甲基硅烷 $(CH_3)_4Si$ (TMS)作为标准物质，以它的质子峰作为零点，其他化合物的质子峰的化学位移都是相对于这个零点而言的。

化学位移常以 δ 表示。δ 是样品质子吸收峰与 TMS 质子吸收峰频率之差与共振仪辐射频率之比。因为由此所得数值很小，故乘以 10^6，即以 ppm 表示。

$$\delta=\frac{\nu-\nu_{TMS}}{\nu_0}\times10^6$$

式中：δ 为样品的化学位移，ν 为样品吸收峰的频率，ν_{TMS} 为四甲基硅烷的吸收峰的频率，ν_0 为核磁共振仪的频率。

在各种有机物分子中，与同一类基团相连的质子于核磁共振谱中，在差不多相同的位置出现(即具有相同的 δ 值)。表 12-3 列出的是常见基团中质子的化学位移。

表 12-3　常见基团中质子的化学位移(δ 值)

基团	δ	基团	δ
$—CH_3$	0.9	ArOH	7
$—CH_2$	1.3	$—CH_2Cl$	3.7
—CH	2.0	$—CH_2Br$	3.5
$=CH_2$	5.0	$—CH_2I$	3.2
ArH	7～8	$—CHCl_2$	5.8
≡CH	2.5	$(RO)_2CH_2$	5.3
—CHO	9.7	$>C=C—CH_3$	1.8
$—OCH_3$	3.8	$Ar—CH_3$	2.3
ROH	5	$—COCH_3$	2.3
—COOH	11		

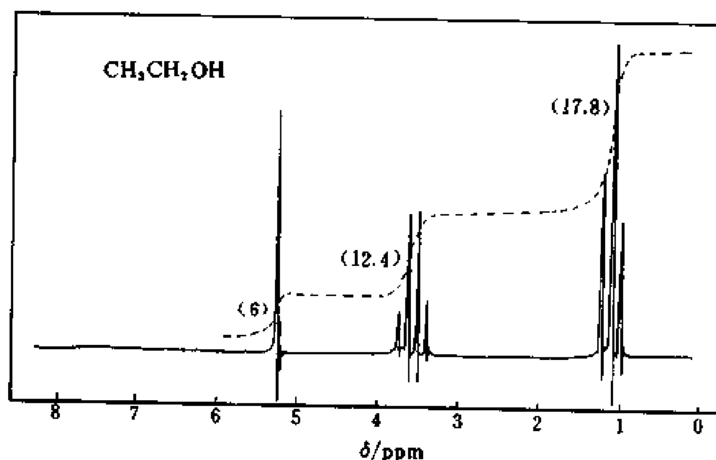


图 12-10　乙醇的高分辨核磁共振谱

用分辨率比较高的核磁共振仪测定化合物的核磁共振谱时，所得到的谱图中有些质子的吸收峰不是单峰而是一组多重峰。例如，乙醇的高分辨核磁共振谱中 CH_2 和 CH_3 质子的峰都是多重峰，前者是四重峰，后者是三重峰(图 12-10)。

又如，1，1，2-三氯乙烷 $CHCl_2CH_2Cl$ 的核磁共振谱中，CH 质子为三重峰，CH_2 质子为二重峰(图 12-11)。

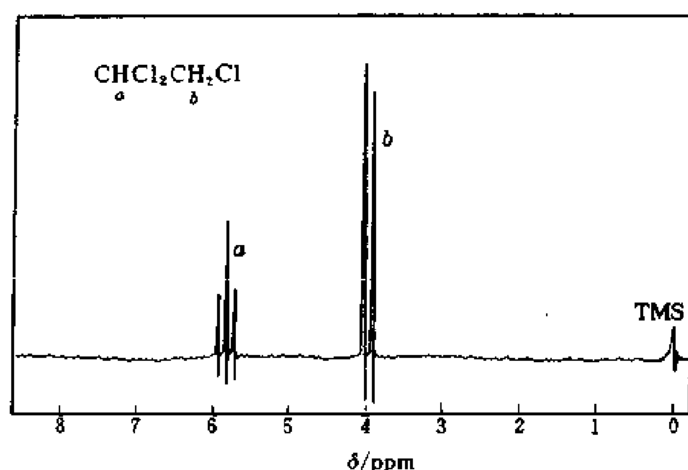


图 12-11 1，1，2-三氯乙烷的核磁共振谱

这种同一类质子吸收峰增多的现象叫做裂分。裂分是邻近质子的自旋相互干扰而引起的。这种相互干扰叫做自旋偶合，由此所引起的吸收峰的裂分叫做自旋裂分。在 1，1，2-三氯乙烷分子中，CH 质子除受外加磁场的影响，还要受到相邻 CH_2 质子自旋的影响。CH_2 质子有两个，当它们在外加磁场中的自旋方向相同，且磁矩的取向与外加磁场一致(↑↑)时，增强了磁场强度，于是 CH 质子在较低的外加磁场中即可发生共振而出现吸收峰。当 CH_2 中两个质子自旋方向相同，但其磁矩取向与外加磁场相反(↓↓)时，削弱了磁场强度，于是 CH 质子就要在较高的外加磁场中才能发生共振。当 CH_2 中两个质子自旋方向相反(↑↓ 或 ↓↑)时，对磁场强度没有影响，对 CH 质子峰出现的位置也就没有影响。这样，CH 质子的共振吸收在图谱中就出现了三次，也就是说裂分为三重峰，而它们的相对强度与 CH_2 质子自旋组成的几种可能形式相对应，是 1：2：1。与此同时，CH_2 质子也要受到 CH 质子自旋的影响，CH 质子只有一个，它有两种自旋方向，一种自旋使外加磁场增强，另一种自旋使外加磁场减弱。故 CH_2 质子的吸收峰裂分为二重峰，且强度相等。一般说来，当质子相邻碳上有 n 个同类质子时，吸收峰裂分为 $n+1$ 个。

自旋偶合通常只在两个相邻碳上的质子之间发生。因此在乙醇的高分辨核磁共振谱中，只是 CH_3 和 CH_2 的质子因自旋偶合而分别裂分为三重峰和四重峰，OH 质子仍为单峰。又如 $ClCH_2CCl_2CH_3$ 分子中，CH_2 和 CH_3 之间隔有一个碳原子，这两种质子不发生自旋偶合。故 $ClCH_2CCl_2CH_3$ 既使用高分辨核磁共振仪，其核磁共振谱(图 12-8)中也没有裂分现象。

核磁共振谱中，各峰的峰面积现在可用电子积分仪来测量，并在谱图上自动以连续阶梯式积分曲线表示出来。例如，乙醇的高分辨核磁共振谱(图 12-10)中的虚线即是这种表示峰面积的积

分曲线。积分曲线的总高度与化合物中的质子的总数相应。各种质子的积分曲线高度之比，即各个峰面积之比，也就是各种质子数之比。图 12-10 中 OH、CH_2、CH_3 的积分曲线高度是 6 : 12.4 : 17.8，即这三种质子之比是 1 : 2 : 3。

综上所述，在核磁共振谱中，有多少个（或多少组）吸收峰，就反映出分子中有多少种不同类型的质子；吸收峰强度之比，就反映了各种类型质子的相对数目；而吸收峰的位置则反映出质子所处的化学环境。核磁共振谱所提供的这些资料，可以用为鉴别和确定有机化合物分子结构的重要依据。例如，若有样品 A 和 B，已知它们都是戊酮，其中一个是 3-戊酮（$CH_3CH_2COCH_2CH_3$），另一个是 3-甲基-2-丁酮（$CH_3COCH(CH_3)CH_3$），但不知 A 和 B 分别是哪一种化合物。利用它们的核磁共振谱，不难解决这一问题。经测定，得 A 和 B 的核磁共振谱如图 12-12 和图 12-13 所示。

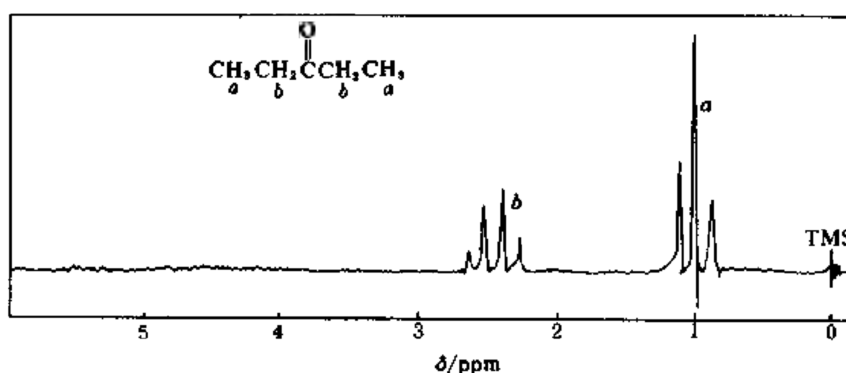


图 12-12 样品 A 的核磁共振谱

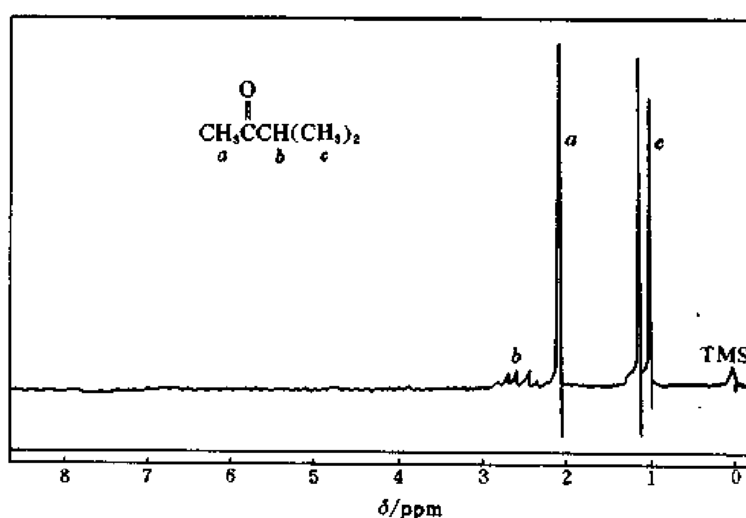


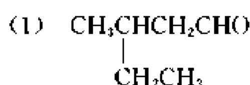
图 12-13 样品 B 的核磁共振谱

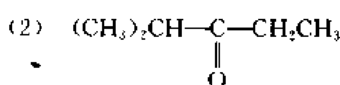
由这两张图谱可以推知 A 是 $CH_3CH_2COCH_2CH_3$，B 是 $CH_3COCH(CH_3)_2$。因为 A 的图谱中有两组峰，即分子中有两种质子。对照化学位移表（表 12-3）和谱中两组峰的相对强度，可知它们

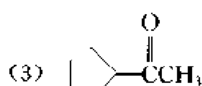
分别是 $-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-C\underline{H_2}-$ 和$C\underline{H_3}-R$ 的质子。CH_2 质子受 CH_3 影响裂分为四重峰。CH_3 质子受 CH_2 影响裂分为三重峰。而B的图谱中有三组峰，即分子中有三种质子。异丙基中的CH质子受相邻的六个 CH_3 质子影响裂分为七重峰。与羰基相连的 CH_3 质子是个单峰，因为与这个 CH_3 相邻的碳上没有质子。异丙基中的 CH_3 受相邻CH质子影响裂分为二重峰。

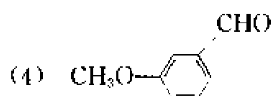
习　　题

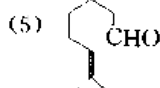
1. 命名下列各化合物：

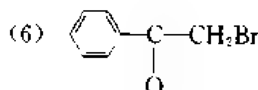
(1) 

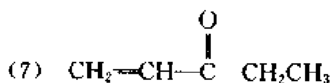
(2) 

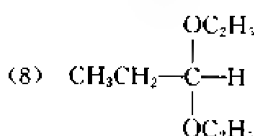
(3) 

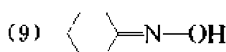
(4) 

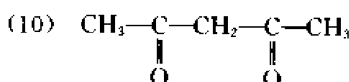
(5) 

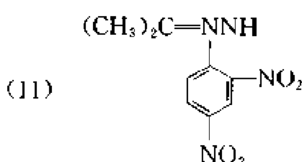
(6) 

(7) 

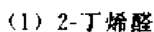
(8) 

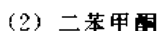
(9) 

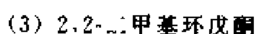
(10) 

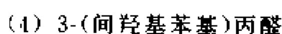
(11) 

2. 写出下列化合物的构造式：


(1) 2-丁烯醛

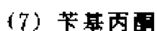

(2) 二苯甲酮


(3) 2,2-二甲基环戊酮


(4) 3-(间羟基苯基)丙醛

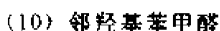

(5) 甲醛苯腙


(6) 丙酮缩氨脲


(7) 苄基丙酮

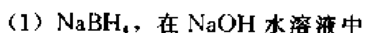

(8) α-溴代丙醛

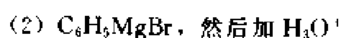

(9) 三聚甲醛


(10) 邻羟基苯甲醛

3. 写出分子式为 $C_5H_{10}O$ 的醛和酮的同分异构体，并命名。

4. 写出丙醛与下列各试剂反应所生成的主要产物：


(1) $NaBH_4$，在 NaOH 水溶液中

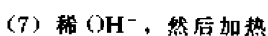

(2) C_6H_5MgBr，然后加 H_3O^+

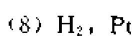

(3) $LiAlH_4$，然后加 H_2O


(4) $NaHSO_3$

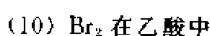

(5) $NaHSO_3$，然后加 NaCN

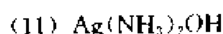

(6) 稀 OH


(7) 稀 OH^-，然后加热


(8) H_2，Pt


(9) $HOCH_2CH_2OH$，H^+

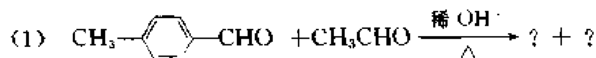

(10) Br_2 在乙酸中



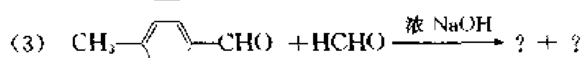


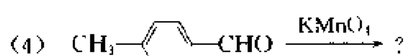


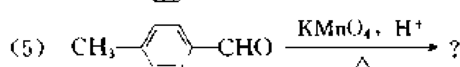
5. 对甲苯甲醛在下列反应中得到什么产物？



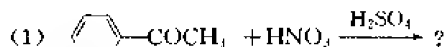


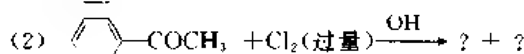






6. 苯乙酮在下列反应中得到什么产物？









7. 下列化合物中哪些能发生碘仿反应？哪些能和饱和 $NaHSO_3$ 水溶液加成？写出反应产物。

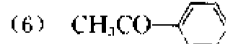




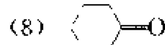












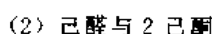
8. 将下列羰基化合物按其亲核加成的活性次序排列。





9. 用化学方法区别下列各组化合物。





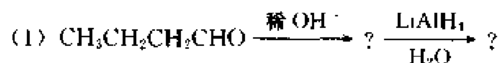


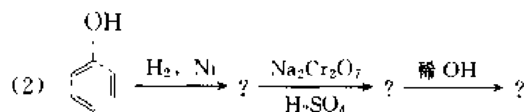


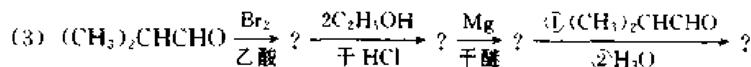


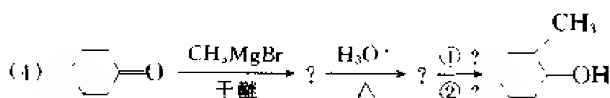


10. 完成下列反应：

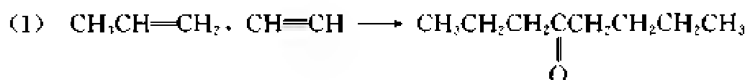




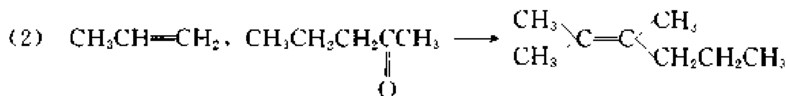




11. 以下列化合物为主要原料，用反应式表示合成方法。



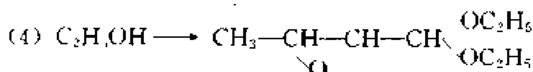
(1) $CH_3CH{=}CH_2$，$CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_3$



(2) $CH_3CH{=}CH_2$，$CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$



(3) $CH_2{=}CH_2$，$BrCH_2CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_2CHO$



(4) $C_2H_5OH \longrightarrow$ $CH_3—CH—CH—CH(OC_2H_5)_2$（CH—CH 间以 O 成环氧）

12. 化合物 A($C_5H_{12}O$)有旋光性。它在碱性 $KMnO_4$ 溶液作用下生成 B($C_5H_{10}O$)，无旋光性。化合物 B 与正丙基溴化镁反应，水解后得到 C，C 经拆分可得互为镜象关系的两个异构体。试推测化合物 A、B、C 的结构。

13. 化合物 A($C_9H_{10}O$)不能起碘仿反应，其红外光谱表明在 1690cm^{-1}处有一强吸收峰。核磁共振谱如下：

δ1.2(3H)三重峰　　δ3.0(2H)四重峰

δ7.7(5H)多重峰

求 A 的结构。

已知 B 为 A 的异构体，能起碘仿反应，其红外光谱表明在 1705cm^{-1}处有一强吸收峰。核磁共振谱如下：

δ2.0(3H)单峰　　δ3.5(2H)单峰

δ7.1(5H)多重峰

求 B 的结构。

14. 某化合物的分子式为 $C_6H_{12}O$，能与羟胺作用生成肟，但不起银镜反应，在铂催化下进行加氢则得到醇，此醇经去水、臭氧化、水解等反应后，得到两种液体，其中之一能起银镜反应，但不起碘仿反应；另一种能起碘仿反应，而不能使费林试剂还原。试写出该化合物的构造式。

15. 有一化合物 A 分子式为 $C_8H_{14}O$，A 可使溴水迅速褪色，可以与苯肼反应，A 氧化生成一分子丙酮及另一化合物 B，B 具有酸性，与 NaOCl 反应生成一分子氯仿和一分子丁二酸。试写出 A、B 可能的构造式。

16. 化合物 A 具有分子式 $C_6H_{12}O_3$，在 1710cm^{-1}处有强的红外吸收峰。A 用碘的氢氧化钠溶液处理时，得到黄色沉淀，与托伦斯试剂作用不发生银镜反应，然而 A 先用稀 H_2SO_4 处理，然后再与托伦斯试剂作用有银镜产生。A 的核磁共振谱数据如下：

δ2.1(3H)单峰　　δ3.2(6H)单峰

δ2.6(2H)多重峰　　δ4.7(1H)三峰

试推测 A 的结构。

17. 某化合物 A($C_{12}H_{14}O_2$)可在碱存在下由芳醛和丙酮作用得到，红外光谱显示 A 在 1675cm^{-1}有一强吸收峰，A 催化加氢得到 B，B 在 1715cm^{-1}有强吸收峰。A 和碘的碱溶液作用得到碘仿和化合物 C($C_{11}H_{12}O_3$)，使 B 与 C 进一步氧化均得酸 D($C_9H_{10}O_3$)，将 D 和氢碘酸作用得到另一个酸 E($C_7H_6O_3$)，E 能用水气蒸馏蒸出。试推测 E 的结构，并写出各步反应式。

18. 下列化合物的核磁共振谱中只有一个单峰。试写出它们的构造式。

(1) C_2H_6O　　(2) C_4H_6　　(3) C_4H_8

(4) C_5H_{12}　　(5) $C_2H_4Cl_2$　　(6) C_8H_{18}

19. 化合物 A 的相对分子质量为 100，与 $NaBH_4$ 作用后得 B，相对分子质量为 102。B 的蒸气于高温通过 Al_2O_3

可得C，相对分子质量为84。C臭氧化分解后得D和E。D能发生碘仿反应而E不能。试根据以上化学反应和A的如下图谱数据，推测A的结构，并写出各步反应式。

A的IR：1712 cm^{-1}，1383 cm^{-1}，1376 cm^{-1}

A的NMR：

δ	1.00	1.13	2.13	3.52
峰型	三	双	四	多
峰面积	7.1	13.9	4.5	2.3

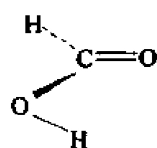
第十三章　羧酸及其衍生物

（一）羧　酸

13.1　羧酸的结构、分类和命名

13.1.1　羧酸的结构

羧酸$\left(R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}\right)$的分子中都含有羧基官能团$\left(-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}\right)$。羧基中的碳原子也是$sp^2$杂化的，它用三个$sp^2$杂化轨道分别与—OH 的氧原子、$\rangle$C═O 的氧原子和一个烃基的碳原子（也可以是一个氢原子）以σ键相结合，且这三个σ键在同一个平面上。碳原子余下的一个p轨道与$\rangle$C═O 中的氧原子的p轨道互相交盖而形成一个π键。C═O 和 C—O 的键长不同，例如，甲酸的键角和键长，根据 X 光和电子衍射测定，如下表所示。



甲酸

键长/nm		键角	
C═O	0.120	H—C═O	124.1°
C—O	0.134	O—C═O	124.9°
C—H	0.110	H—C—O	111.0°
O—H	0.097	H—O—C	106.3°

从表中数据可以看出，围绕羧基碳原子的键角，只是近似于sp^2杂化。HCOO 的排列是在同一平面上。

羧酸分子中除去羟基后所剩下的基团 RCO—(R 也可以是 Ar 或 H)，称为酰基。

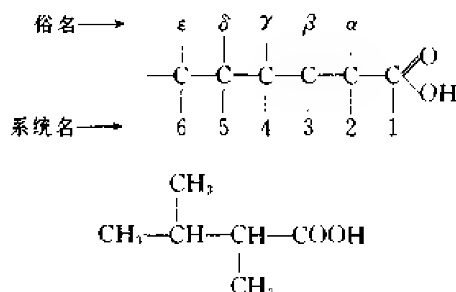
13.1.2　羧酸的分类和命名

羧酸除甲酸外，都可以看作是烃分子中的氢原子被羧基取代所生成的化合物。按羧基所连结的烃基种类不同，可分为脂肪族羧酸、脂环族羧酸和芳香族羧酸。按烃基是否饱和，可分为饱和羧酸和不饱和羧酸。按羧酸分子中所含羧基的数目不同，又可分为一元羧酸、二元羧酸、三元羧酸等。二元及二元以上的羧酸统称为多元羧酸。

很多高级开链一元羧酸以酯或盐的形式广泛存在于自然界中。最初是从脂肪水解得到，因此称为脂肪酸。它们的名称常根据其天然来源而命名，即所谓俗名。例如蚁酸（即甲酸，最初得自蚂蚁）、醋酸（即乙酸，得自食醋）。

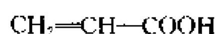
羧酸的系统命名法，是选取含有羧基的碳原子在内的最长碳链为主链，按主链的碳原子数

目称为某酸。从羧基的碳原子开始用阿拉伯数字编号标明支链的位次（采用俗名的羧酸，当带有取代基时，它们的编号也可从羧基相邻接的碳原子开始，用 α、β、γ、…希腊字母来标明取代基的位次）。例如：



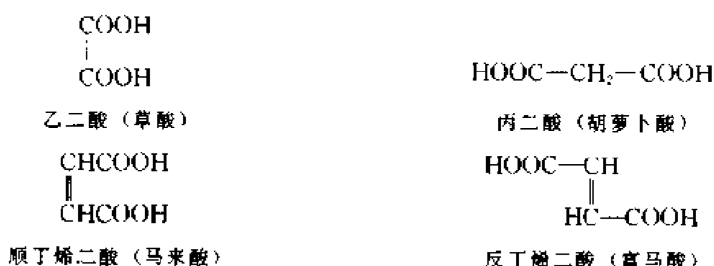
俗名名称：α,β-二甲基丁酸（α,β-二甲基酪酸）

系统名称：2,3-二甲基丁酸


丙烯酸（败脂酸）


2-丁烯酸（巴豆酸）

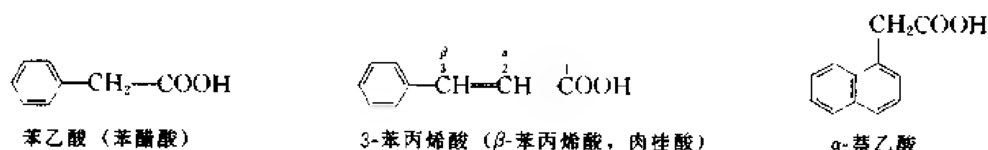
脂肪族二元羧酸的命名，是选取分子中含有两个羧基的碳原子在内的最长碳链作为主链，称为某二酸。例如：



乙二酸（草酸）　丙二酸（胡萝卜酸）

顺丁烯二酸（马来酸）　反丁烯二酸（富马酸）

芳香族羧酸可分为两类：羧基与苯环支链相连接和羧基与苯环直接相连接。前者可以脂肪酸作为母体，芳基看作取代基来命名。例如：



苯乙酸（苯醋酸）　3-苯丙烯酸（β-苯丙烯酸，肉桂酸）　α-萘乙酸

羧基直接与苯环连接的芳羧酸，可以苯甲酸作为母体，环上的其他基团作为取代基来命名。例如：



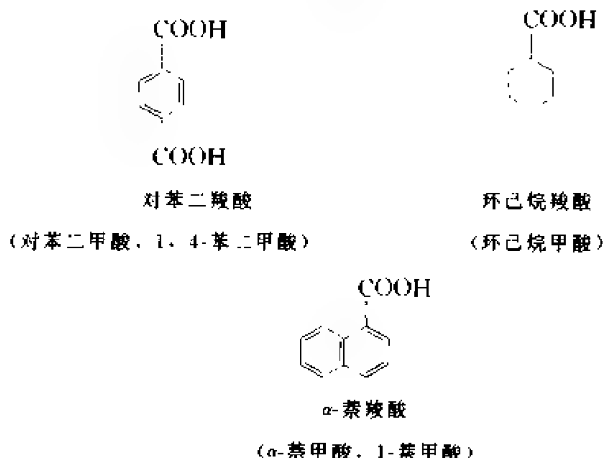
苯甲酸（安息香酸）　对甲苯甲酸

表 13-1　一些羧酸的名称和物理常数

化学式	系统名	俗名	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/g·(100g 水)$^{-1}$	pK_a
$HCOOH$	甲酸	蚁酸	8.4	100.7	∞	3.77
CH_3COOH	乙酸	醋酸	6.6	118	∞	4.76
CH_3CH_2COOH	丙酸	初油酸	−21	141	∞	4.88
$CH_3(CH_2)_2COOH$	丁酸	酪酸	−5	164	∞	4.82
$CH_3(CH_2)_3COOH$	戊酸	缬草酸	−34	186	3.7	4.86
$CH_3(CH_2)_4COOH$	己酸	羊油酸	−3	205	1.0	4.85
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	十二酸	月桂酸	44	225	不溶	
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	十四酸	肉豆蔻酸	54	251*	不溶	
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	十六酸	棕榈酸(软脂酸)	63	390	不溶	
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	十八酸	硬脂酸	71.5 ~72	360(分解) 287*	不溶	6.37
$CH_2=CH—COOH$	丙烯酸	败脂酸	13	141.6	溶	4.26
$CH(CH_2)_7CH_3$ ‖ $CH(CH_2)_7COOH$	顺十八碳-9-烯酸	油酸	16	285.6*	不溶	
$CH(CH_2)_4CH_3$ ‖ $CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	十八碳-9,12-二烯酸	亚油酸	−5	230 (2133Pa)	不溶	
OH | $CHCH_2CH(CH_2)_5CH_3$ ‖ $CH(CH_2)_7COOH$	12-羟基十八碳-9-烯酸	蓖麻酸 (蓖麻醇酸)	5.5	226	不溶	
$COOH$ | $COOH$	乙二酸	草酸	189.5	157(升华)	溶 10	pK_{a1}1.23 pK_{a2}4.19
$CH_2(COOH)_2$	丙二酸	胡萝卜酸 (缩苹果酸)	135.6	140(分解)	易溶 140	pK_{a1}2.83 pK_{a2}5.69
$CH_2—COOH$ | $CH_2—COOH$	丁二酸	琥珀酸	188 (185)	235 (失水分解)	微溶 6.8	pK_{a1}4.16 pK_{a2}5.61
$CH—COOH$ ‖ $CH—COOH$	顺丁烯二酸	马来酸 (失水苹果酸)	130.5	135(分解)	易溶 78.8	pK_{a1}1.83 pK_{a2}6.07
$HOOC—CH$ ‖ $HC—COOH$	反丁烯二酸	富马酸	286~287	200(升华)	溶于热水 0.70	pK_{a1}3.03 pK_{a2}4.44
CH_2CH_2COOH | CH_2CH_2COOH	己二酸	肥酸(凝脂酸)	153	330.5(分解)265*	微溶 2	pK_{a1}4.43 pK_{a2}5.41
$C_6H_5—COOH$	苯甲酸	安息香酸	122.4	100(升华) 249	0.34	4.19
邻-$C_6H_4(COOH)_2$	邻苯二羧酸;邻苯二甲酸	酞酸	231 (速热)		0.70	pK_{a1}2.89 pK_{a2}5.51
对-$C_6H_4(COOH)_2$	对苯二羧酸;对苯二甲酸	对酞酸	300 (升华)		0.002	pK_{a1}3.51 pK_{a2}4.82
$C_6H_5—CH=CHCOOH$	3-苯丙烯酸(反式)	肉桂酸	133	300	溶于热水	4.43

* 在 13332Pa。

多元芳香族羧酸和脂环族羧酸及稠环羧酸都可用“羧酸”或“甲酸”作字尾，把芳烃、脂环烃或稠环烃名称放在“羧酸”或“甲酸”字尾之前并标明羧酸的相对位置来命名。例如：



对苯二羧酸
（对苯二甲酸，1，4-苯二甲酸）

环己烷羧酸
（环己烷甲酸）

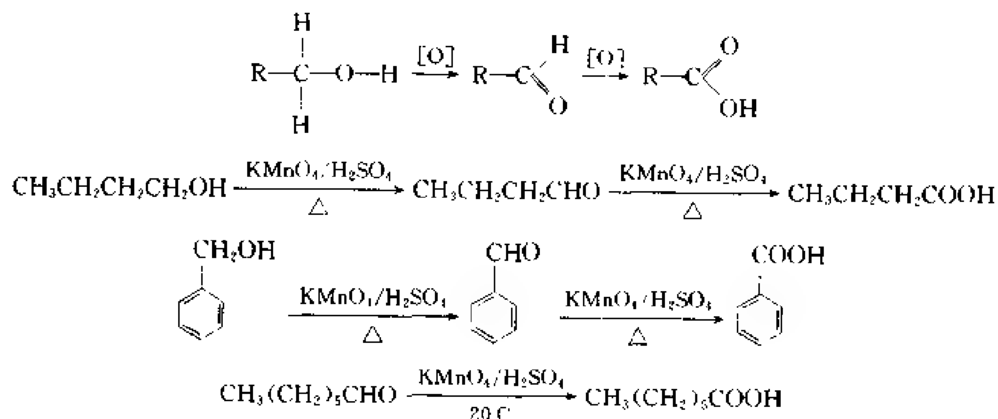
α-萘羧酸
（α-萘甲酸，1-萘甲酸）

一些羧酸的名称和物理常数参见表 13-1。

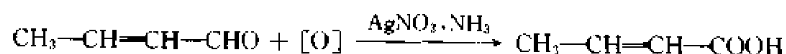
13.2 羧酸的制法

13.2.1 从伯醇或醛制备

伯醇或醛氧化可生成相应的羧酸，这是制备羧酸的最普遍的方法。伯醇氧化先生成醛，醛易进一步氧化生成羧酸（参见 10.4.5，12.4.3）。常用的氧化剂有重铬酸钾-硫酸、三氧化铬-冰醋酸、高锰酸钾、硝酸等。工业上常用氧或空气与催化剂一起进行催化氧化。由此法所制得的羧酸的碳原子数与原来的伯醇或醛的碳原子数相等。例如：



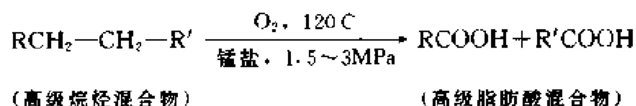
不饱和醇或醛也可氧化生成相应的羧酸，但须选用适当的弱氧化剂，以免影响不饱和键。例如：



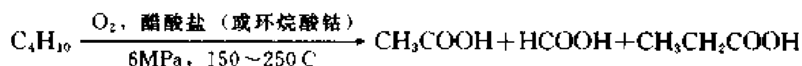
13.2.2 从烃氧化

近代工业上，以高级烷烃的混合物，例如石蜡（约 $C_{20}\sim C_{30}$）为原料，在催化剂（脂肪酸的锰盐）存在下，用空气或氧气进行氧化以制得高级脂肪酸的混合物，用来代替油脂水解以制取

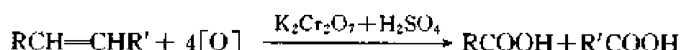
高级脂肪酸，作为制皂原料。



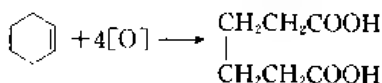
也可采用低级烷烃（如丁烷）为原料，直接氧化以制取低级羧酸，但往往得到各种羧酸的混合物。例如：



烯烃也可以作为原料来制取羧酸，反应中烯烃碳链在双键处断裂而得到两种羧酸产物。



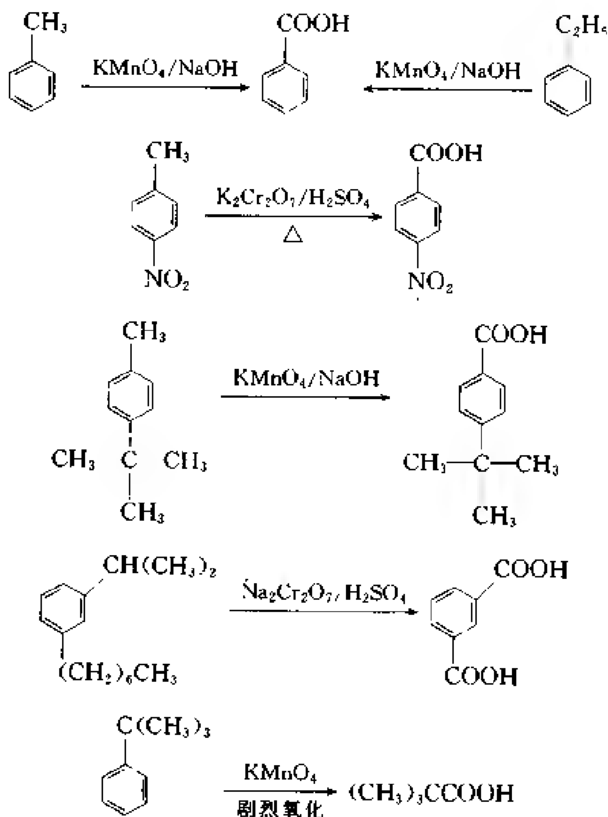
对称烯烃或环状烯烃，则可得单纯的氧化产物——一元羧酸或二元羧酸。例如：



工业上利用丙烯催化氧化可得到丙烯酸。

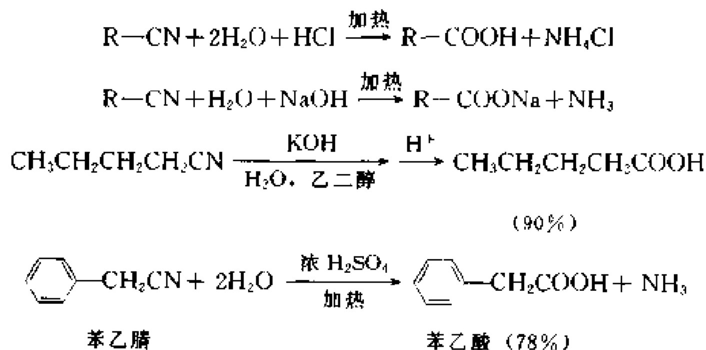


芳烃的侧链烷基含有 α-H 的，不论烷基大小，用强氧化剂氧化，均可变为羧基而苯环保持不变。如果侧链是一个叔碳烷基，则很难氧化，发生氧化时，侧链不变而环发生破裂（参见 6.5.3）。例如：



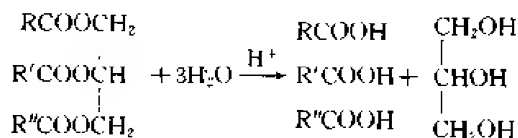
13.2.3 由水解制备

(1) 从腈水解　腈水解可得到羧酸，但在中性溶液中水解很慢，通常加酸或碱催化以加速水解反应的进行，产量一般均较高。



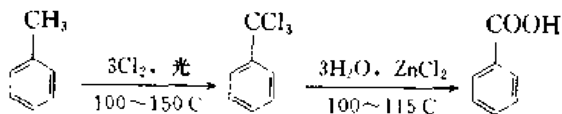
腈可从卤烃与 NaCN 或 KCN 作用制备。由此法所制得的羧酸，可比原来卤烃中的烃基增加一个碳原子。但此法不适用于仲卤烃和叔卤烃，因 NaCN、KCN 碱性较强，易使仲或叔卤烃脱去卤化氢而成烯烃。

(2) 从油脂水解　油脂是高级脂肪酸的甘油酯。油脂水解得高级脂肪酸，由于这些高级脂肪酸都是偶数碳原子的，所以油脂水解是制取高级偶数碳原子羧酸的方法。油脂水解在酸或碱的催化下进行，酸性水解得羧酸和甘油。



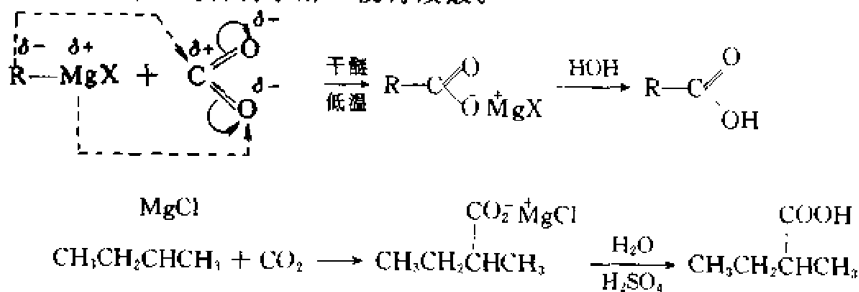
碱性水解生成的高级脂肪酸盐就是肥皂。

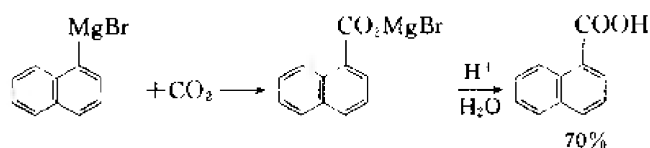
(3) 苯甲酸的制备　工业上也可用甲苯氯化得苯三氯甲烷，再水解可得苯甲酸。



13.2.4 从格利雅试剂制备

将格利雅试剂倒在干冰（即固体 CO_2，干冰不仅是反应试剂也是冷却剂）上，或将 CO_2 在低温下通入格利雅试剂的干醚溶液中（低温可避免羧酸盐继续与 RMgX 反应生成叔醇），待 CO_2 不再被吸收后，把所得的混合物水解，便得羧酸。





由此法合成的羧酸比原来所用的格利雅试剂中的烃基增加一个碳原子，也就是比原来合成格利雅试剂的卤烃的烃基增加一个碳原子。在制备烃基卤化镁时，应注意烃基上不可含有能与格利雅试剂发生作用的其他基团。

13.3 羧酸的物理性质

脂肪族饱和一元羧酸中，甲酸、乙酸、丙酸是具有刺激性臭味的液体，直链的正丁酸至正壬酸是具有腐败气味的油状液体，癸酸以上的正构羧酸是无臭的固体。脂肪族二元羧酸和芳香族羧酸都是结晶固体。

在饱和一元羧酸中，由于羧基是一个亲水基团，可和水形成氢键。甲酸至丁酸都可与水混溶（图 13-1）。从戊酸开始，随相对分子质量增加，水溶性迅速降低。癸酸以上的不溶于水。但脂肪族一元羧酸一般都能溶解于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂中。低级的饱和二元羧酸也可溶于水，并随碳链的增长而溶解度降低。芳酸的水溶性极微。

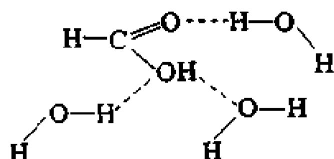
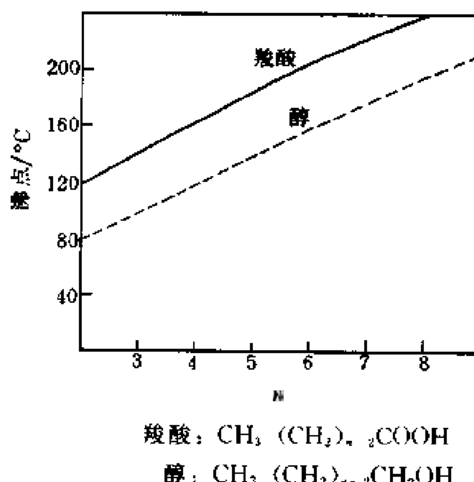


图 13-1　甲酸与水通过氢键缔合



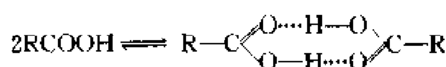
羧酸：$CH_3(CH_2)_{n-2}COOH$

醇：$CH_3(CH_2)_{n-2}CH_2OH$

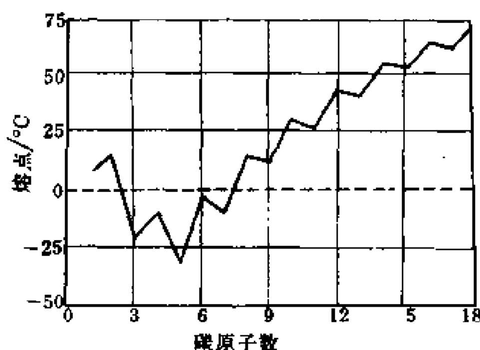
图 13-2　脂肪族羧酸与醇的沸点比较

饱和一元脂肪酸，除甲酸、乙酸的相对密度大于 1 外，其他羧酸的相对密度都小于 1。二元羧酸和芳酸的相对密度都大于 1。

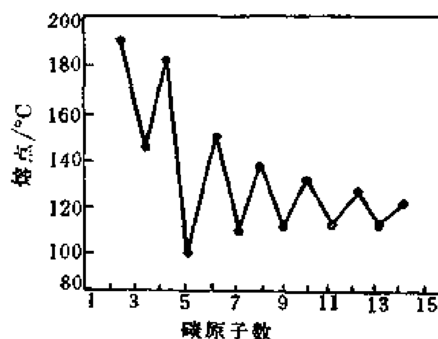
饱和一元羧酸的沸点随相对分子质量的增加而增高。羧酸的沸点比相对分子质量相同或相近的醇的沸点高。例如，甲酸和乙醇的相对分子质量相同，均为 46，而甲酸的沸点为 100.7℃，乙醇的沸点为 78℃；又如乙酸和丙醇的相对分子质量均为 60，而乙酸的沸点为 118℃，丙醇的沸点为 98℃（图 13-2）。这种沸点相差很大的原因，是由于羧酸分子之间能由两个氢键互相结合起来，形成双分子缔合的二聚体。在固态和液态，羧酸主要以二聚体形式存在。甲酸、乙酸等低级的羧酸，根据蒸气密度的测定证明，在气相时仍以双分子缔合状态存在。



羧酸的熔点随着碳原子数的增加而呈锯齿状上升。含偶数碳原子的羧酸的熔点比相邻两个奇数碳原子的羧酸的熔点高。这可能是因为在偶数碳的羧酸中，链端甲基和羧基分处在链的两边，对称性比较高，晶体排列比较紧密之故。如图 13-3 所示。



(*a*) 脂肪族饱和一元羧酸的熔点



(*b*) 脂肪族饱和二元羧酸的熔点

图 13-3 羧酸的熔点

芳酸一般具有升华性，有些能随水蒸气挥发。一些羧酸的物理常数参见表 13-1。

羧酸的红外吸收光谱：羧基中 C═O 的伸缩振动与直链酮的吸收谱带区域相同，在 1725～1700 cm^{-1}处出现。羧酸通常借氢键成双分子缔合形式存在，它的O—H 伸缩振动在 2500～3000 cm^{-1}范围内，有一个为羧酸特征的强的宽谱带。游离 O—H 的伸缩振动吸收谱带在 3560～3500 cm^{-1}左右，都低于醇。羧酸盐 $-C\overset{O}{\underset{O^-}{\lessdot}}$ （羧酸盐含有两个 C—O⁻）的伸缩振动在 $\begin{cases}1610\sim1550\ cm^{-1}\\1420\sim1300\ cm^{-1}\end{cases}$。例如，乙酸的红外光谱如图 13-4 所示。

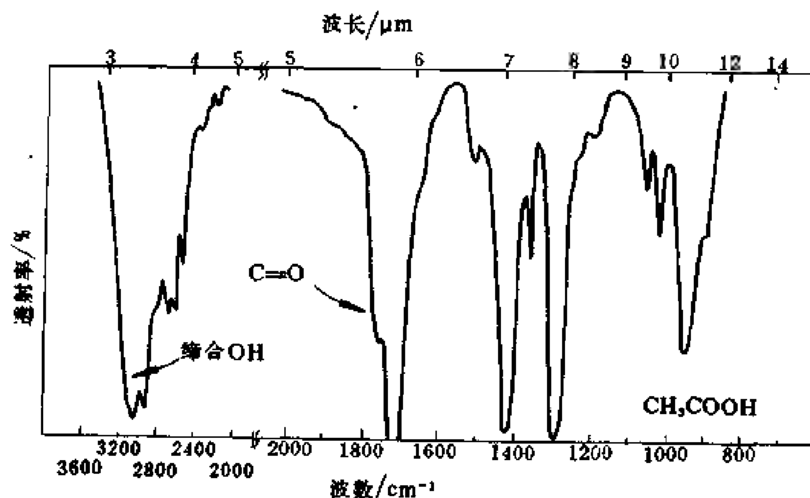


图 13-4 乙酸的红外光谱（10%于 CCl_4）

羧酸的核磁共振谱：羧基中的质子由于两个氧的电负性大和诱导作用，其屏蔽作用大大降低，因此在较低的磁场强度处共振，化学位移出现在低场：$\delta=9.5\sim13$ppm。例如，正丙酸的核磁共振谱如图 13-5 所示。

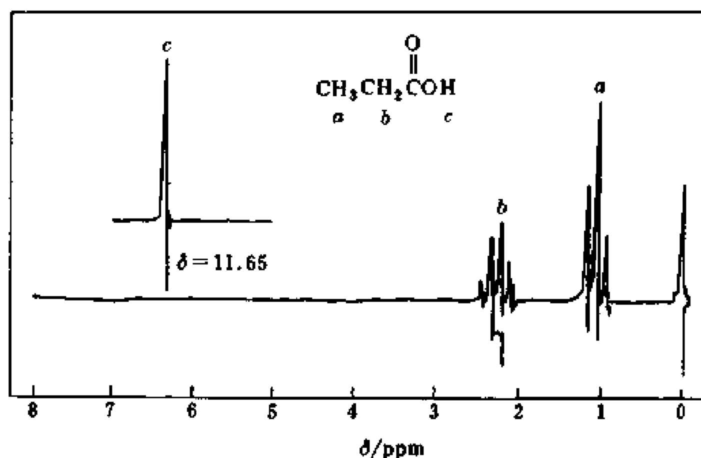
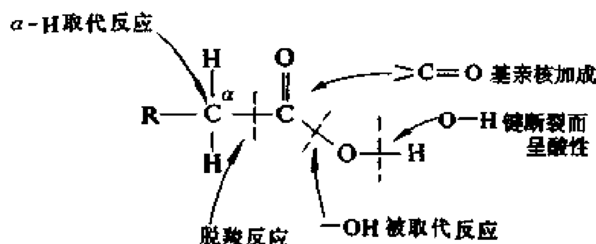


图 13-5 正丙酸的核磁共振谱

13.4 羧酸的化学性质

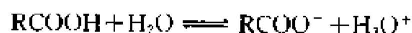
羧酸的许多化学性质表现为羧基的性质。羧基是由—OH 基和 >C=O 基直接相连而成，由于两者在分子中的相互影响，羧基的性质并不是这两者性质的简单总和，而是具有它自己特有的性质。羧基中羟基的性质和醇羟基的性质不全相同；羧基中虽然有羰基，但不具有醛、酮中羰基的一般特性。

羧酸的化学反应，根据它分子结构中键的断裂方式不同而发生不同的反应，可表示如下：



13.4.1 酸性和成盐

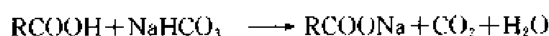
羧酸呈明显的弱酸性。在水溶液中，羧基中的氢氧键断裂，离解出的氢离子能与水结合成为水合氢离子。



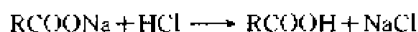
$$RCOOH+H_2O \rightleftharpoons RCOO^-+H_3O^+$$

一般羧酸的 pK_a 约在 4～5 之间，属于弱酸，但比碳酸的酸性（$pK_a=6.5$）要强些。所以羧酸可以分解碳酸盐，而苯酚（$pK_a=10$）不能分解碳酸盐，因此这个性质可用来区别或分离酚和羧酸。各个羧酸的 pK_a 值可见表 13-1。

羧酸与碳酸氢钠（或碳酸钠、氢氧化钠）的成盐反应如下：

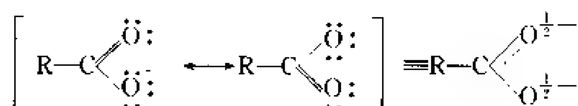


羧酸的钠盐具有盐的一般性质，不能挥发，在水中能完全离解为离子，加入无机酸（强酸）又可以使盐重新变为羧酸游离出来。



上述性质可用来使羧酸与不溶解于水的或易挥发的物质分离。

羧基中的氢原子能呈现酸性，羧酸离解后得到的羧酸根负离子带有一个负电荷，但这个负电荷并不是集中在一个氧原子上，而是平均分散在它的两个氧原子上。实验已证明羧酸根负离子的结构和原来羧酸中羧基的结构有所不同，两个碳氧键是等同的，这种结构可以用下列共振结构式表示：



一般认为，在羧酸根负离子中，每个氧原子都提供了一个 p 轨道，它们和碳原子的 p 轨道共轭。由此组成了包括三个原子但一共有四个 π 电子的 π 分子轨道，过剩的一个负电荷则平均分配在两个氧原子上$\left(每个氧原子上的负电荷为-\frac{1}{2}\right)$。如图 13-6 所示。因此，这两个氧原子的地位是等同的，已不能区别哪一个是原来羧酸中的羰基氧原子，哪一个是原来的羟基氧原子。由于 π 电子的离域，羧酸根负离子是比较稳定的。

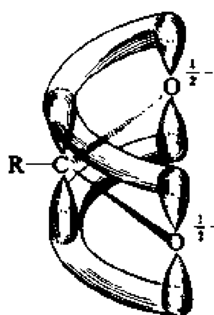
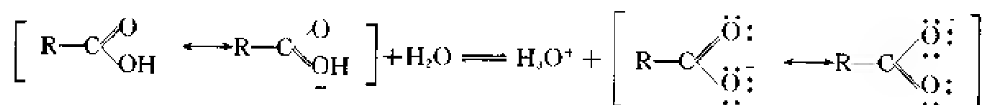


图 13-6　羧酸根负离子轨道图

根据 X 射线研究证明，在甲酸根负离子中，两个碳氧键的键长是一样的，都等于 0.127 nm。原来甲酸的 C═O 键长为 0.120 nm，C—O 键长为 0.134 nm，这说明了在羧酸根负离子中已没有一般的碳氧双键和碳氧单键，由于电子的离域而发生键长的平均化。

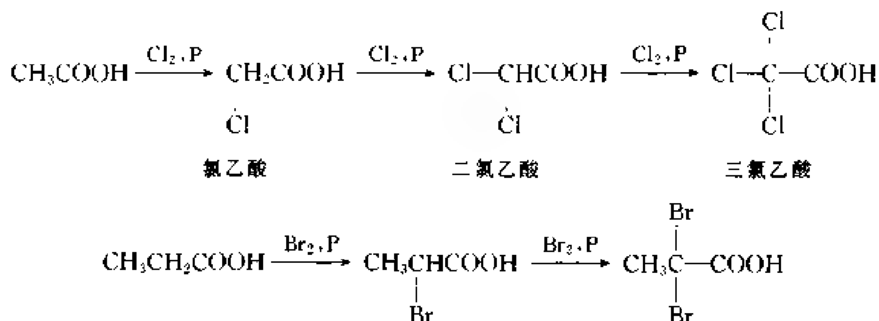
由此可见羧酸容易离解而显示酸性，主要是因为羧酸能离解而生成更为稳定的羧酸根负离子的缘故。羧酸容易离解这个性质，也可用下列共振结构式来说明。



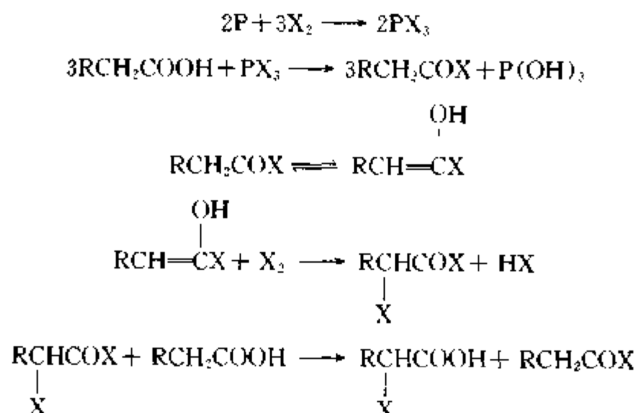
羧酸根负离子的共振杂化体，由于主要是由两个结构和能量完全相同的共振结构所组成，所以要比羧酸（由两个不等同的共振结构所组成的共振杂化体）的稳定性大得多。

13.4.2 卤代酸的酸性、诱导效应

饱和一元羧酸α碳上的氢原子和醛、酮中的α氢原子相似，比较活泼，可被卤素（氯或溴）取代，生成α-卤代酸。但在一般情况下作用较慢，而在有少量红磷存在下，反应进行较顺利。例如：



磷的作用是首先与卤素生成卤化磷，卤化磷与羧酸作用成为酰卤，酰卤的烯醇式互变异物体与卤素容易发生反应，所生成的α-卤代酰卤再与羧酸作用就得到卤代酸。

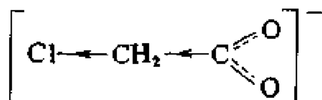


这个制备α-卤代酸的方法叫做赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应。

α-卤代酸的卤素像在卤烷中一样，可发生亲核取代反应，转变为—CN、—NH_2、—OH等，由此得到各种α-取代酸；也可发生消除反应而得到α，β-不饱和酸，所以在合成上很重要。

诱导效应：乙酸的α氢原子被氯代后所生成的α-氯乙酸的酸性比相应的脂肪酸的酸性强，而且取代的氯原子愈多，酸性愈强，如表13-2所示。

这种由于取代基的引入而导致酸性强弱的变化，是由于某些原子或基团的吸引电子或供给电子的能力（电子效应）不同所引起的。氯代酸中的氯原子是电负性强的原子，具有吸电子的能力，可使氯原子与碳原子间的σ键的电子云向氯原子方向偏移。



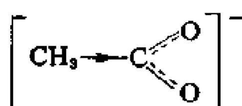
氯原子的这种吸电子效应可沿着σ键链传递下去（这种传递常用箭头表示），使羧酸根负离子的负电荷分散而更稳定，有利于羧酸的离解，因而酸性增强。显然，α碳上卤原子愈多，吸电子效应的影响也愈大，酸性也愈强。

表 13-2　某些羧酸和卤代羧酸的 pK_a 值

羧　酸	构　造　式	pK_a	氯代乙酸	构　造　式	pK_a
甲酸	$HCOOH$	3.77	氯乙酸	$ClCH_2COOH$	2.86
乙酸	CH_3COOH	4.74	二氯乙酸	$ClCH(Cl)COOH$	1.26
丙酸	CH_3CH_2COOH	4.87	三氯乙酸	$Cl—C(Cl)(Cl)—COOH$	0.64
丁酸	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4.82			
氯代丁酸	**构　造　式**	**pK_a**	**卤代酸**	**构　造　式**	**pK_a**
α-氯代丁酸	$CH_3CH_2CH(Cl)COOH$	2.84	氟乙酸	FCH_2COOH	2.66
β-氯代丁酸	$CH_3CH(Cl)CH_2COOH$	4.06	氯乙酸	$ClCH_2COOH$	2.86
γ-氯代丁酸	$CH_2(Cl)CH_2CH_2COOH$	4.52	溴乙酸	$BrCH_2COOH$	2.86
			碘乙酸	ICH_2COOH	3.12

氯原子与羧基的距离远近，也对酸性的强弱有影响，距离越近，酸性越强。如表 13-2 中所示的氯代丁酸。

烷基的供电子能力比氢原子大，它与氯原子的作用正好相反。例如，乙酸的酸性因甲基的供电子效应而比甲酸的酸性弱。



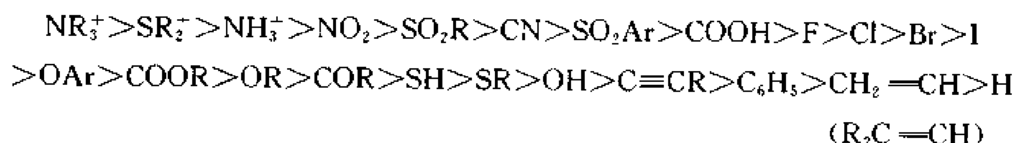
烷基和不饱和体系相连时，呈现供电子性，例如在羧酸中，pK_a：$HCOOH < CH_3COOH$。但烷基与饱和体系相连时，例如醇在气相下的酸性 $CH_3OH > H_2O$，说明烷基在这里呈现吸电子性。因此，有人认为烷基和不饱和体系相连时，除诱导效应外，还应有超共轭效应存在，而且超共轭效应是主要的，它的方向正好与诱导效应的方向相反。虽然烷基取代甲酸碳上的氢原子后，总的结果是起了供电子作用，但烷基的诱导效应还应认为是吸电子的。由于各基团的诱导效应一般都还是根据羧酸被取代后酸性的变化来测定的，所以目前在一般文献中仍把烷基看作是供电子基。

在羧酸中吸电子取代基可分散负电荷，使负离子稳定，因此增强酸性。供电子取代基可增强负电荷，使负离子不稳定，因此减弱酸性。取代基对芳香族羧酸也有类似的影响。这种由静电引力引起的，使共价键电子云偏移的诱导效应影响，可以沿着 σ 键传递下去，但随着距离的增长而迅速减弱。诱导效应和共轭效应一样，它们都是在有机化合物分子中存在的对化合物的物理性质和化学性质有显著影响的两种电子效应。

取代基的吸电子或供电子的能力大小既然可以影响羧酸的酸性，因此，通过测定各种取代

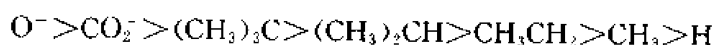
酸的离解常数，就可用来比较各种取代基的吸电子或供电子能力的强弱。但有时有其他影响因素（如共轭效应、空间效应、场效应①、溶剂性质等）的存在，所以也不能单纯的根据离解常数来决定诱导效应的强度次序。诱导效应的衡量通常以氢原子为标准来比较各种原子或基团的吸引电子的能力，比氢原子强的，称为吸电子基，或称它们具有负的诱导效应（用符号$-I$来表示）。如果吸引电子的能力不及氢原子的，称为供电子基，或称它们具有正的诱导效应（用符号$+I$表示）。

一些取代基的吸电子能力（$-I$效应）强弱的次序如下：



$$NR_3^+ > SR_2^+ > NH_3^+ > NO_2 > SO_2R > CN > SO_2Ar > COOH > F > Cl > Br > I > OAr > COOR > OR > COR > SH > SR > OH > C\equiv CR > C_6H_5 > CH_2=CH > H \quad (R_2C=CH)$$

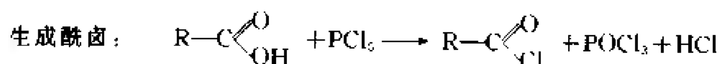
一些取代基的供电子能力（$+I$效应）强弱的次序如下：

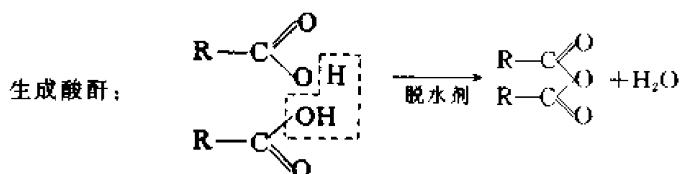


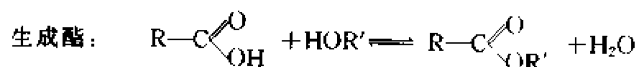
$$O^- > CO_2^- > (CH_3)_3C > (CH_3)_2CH > CH_3CH_2 > CH_3 > H$$

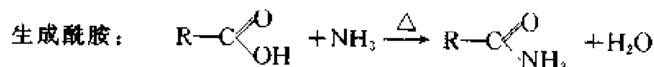
13.4.3 羧酸衍生物的生成

羧酸通过与不同试剂的反应，可使羧基中的羟基被卤素（—X）、羧酸根（$R-C(=O)-O$）、烷氧基（—OR）及氨基（$-NH_2$）取代而生成酰卤、酸酐、酯和酰胺等羧酸衍生物（在下节详细讨论）。







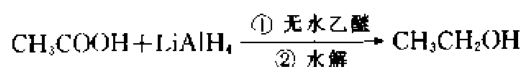


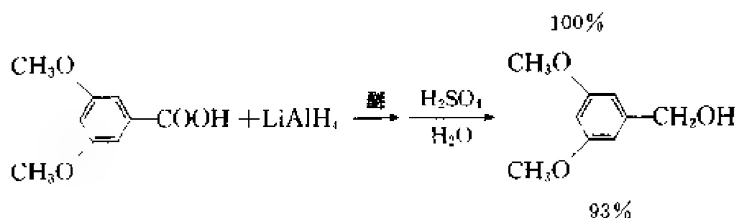
13.4.4 还原为醇的反应

羧酸在一般条件下不易被化学还原剂所还原，只能被强烈的还原剂如氢化铝锂（$LiAlH_4$）或在高温（300～400℃）高压（20～30MPa）下用铜、锌、亚铬酸镍等催化剂催化加氢还原为醇。例如：

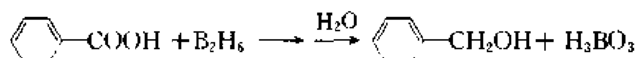
① 场效应是某些取代基的静电作用通过空间对反应中心发生影响的诱导效应。它的强弱取决于空间取向、几何图形、构象等。场效应与距离平方成反比，距离愈远，作用愈小。例如：







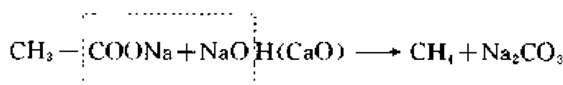
用氢化铝锂直接还原羧酸，不但产率高，而且还原不饱和酸时，对双键没有影响。但由于它昂贵，在工业上还不能广泛应用。乙硼烷也是一种特别有用的还原剂，可使羧酸还原为伯醇。

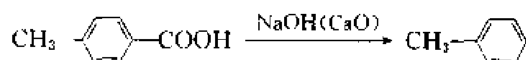


除直接还原外，也可以将羧酸先酯化后再将羧酸酯还原成醇要容易得多（见 13.11.3）。

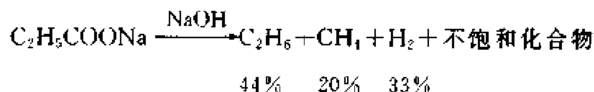
13.4.5 脱羧反应

羧酸的无水碱金属盐与碱石灰（NaOH-CaO）共热，则从羧基中脱去 CO_2 生成烃。这类从羧酸中脱去 CO_2 的反应，称为脱羧反应。例如：

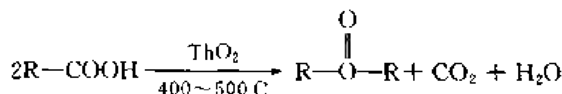




这反应一般不用来制备烷烃，因副产物很多，不易分离。例如：



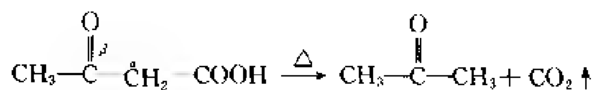
羧酸蒸气通过加热的钍、锰或镁等氧化物，可进行气相催化脱羧生成酮类。

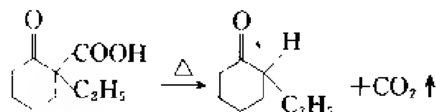


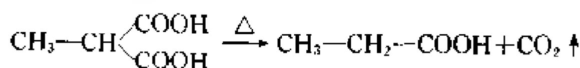
如果羧酸的 α-C 上连有强的吸电子基时，也易脱羧。例如：



β 碳原子为羰基碳的羧酸也容易脱羧。例如：







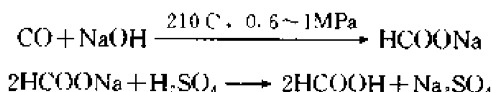
丙二酸及取代丙二酸的脱羧反应在有机合成上有很多应用（见 14.3）。

13.5 重要的一元羧酸

13.5.1 甲酸

甲酸俗名蚁酸，为无色液体，其物理性质参见表13-1。它最初是从蚂蚁和荨麻取得。受蚁螫或荨麻刺伤而皮肤肿痛，就是由于蚁酸具有强烈的刺激性和毒性所引起。

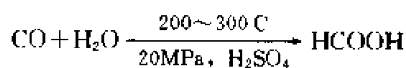
甲酸的工业制法是将一氧化碳和氢氧化钠在加压加热下制成甲酸钠，再经酸化而得。



$$CO + NaOH \xrightarrow{210℃,\ 0.6\sim1MPa} HCOONa$$

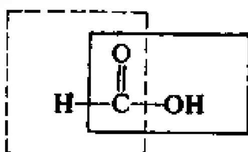
$$2HCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4$$

也可将一氧化碳和水蒸气在高温高压下与适当的催化剂共热而得。



$$CO + H_2O \xrightarrow[20MPa,\ H_2SO_4]{200\sim300℃} HCOOH$$

在饱和的一元羧酸中，只有甲酸的结构比较特殊，它的羧基不是和烷基相连，而是和一个氢原子直接相连，所以可以把它看作在分子中既含有羧基又具有醛基：

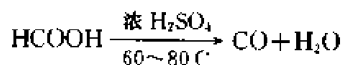


因此，甲酸具有与它的同系物不同的一些特性，既有羧酸的一般性质，也有醛的某些性质。例如，甲酸有显著的强酸性（$pK_a=3.77$），又具有还原性，能与费林试剂作用生成铜镜；与托伦斯试剂作用生成银镜，也易被一般氧化剂氧化生成二氧化碳和水。



$$HCOOH + [O] \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

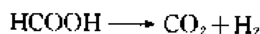
甲酸与浓硫酸共热，则分解成为一氧化碳（脱羰）和水。



$$HCOOH \xrightarrow[60\sim80℃]{浓H_2SO_4} CO + H_2O$$

这是实验室制备纯一氧化碳的方法。

甲酸加热到160℃以上，就分解成为二氧化碳和氢。



$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$

甲酸在工业上用作还原剂、橡胶的凝聚剂、缩合剂、甲酰化剂，也用作消毒剂和防腐剂。

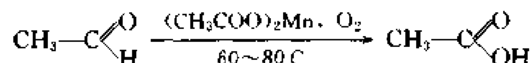
13.5.2 乙酸

乙酸俗名醋酸，为具有强烈刺激味的无色液体。纯醋酸（无水乙酸）在低温（16.6℃以下）时凝结成冰状，故称冰醋酸。醋酸的爆炸极限为4%。物理性质见表13-1。从酒发酵（实质是稀乙醇在醋杆菌中的醇氧化酶催化下，被空气氧化）所得的食醋约含乙酸6%～10%，经蒸馏浓缩后，可得60%～80%乙酸。

工业上制备乙酸均采用以氧化为主的合成方法。甲醇、乙醇、乙烯、乙炔或轻油等均可用为原料。例如，甲醇在铑的催化作用下，可在常压和一氧化碳直接化合生成乙酸。



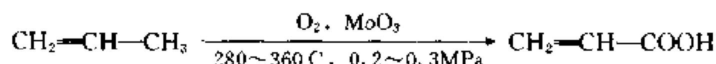
目前大部分乙酸均直接采用乙醛在醋酸锰催化剂存在下，用空气氧化制得。



13.5.3 丙烯酸

丙烯酸（ $CH_2{=}CH{-}COOH$ ）是最简单的不饱和酸，为无色液体，沸点141.6℃，熔点13℃，具有刺鼻的酸味，能与水混溶。

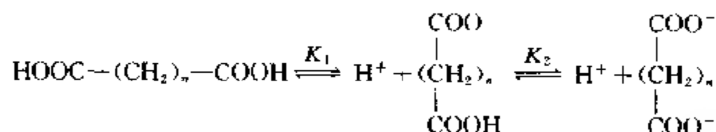
丙烯酸能从丙烯气相氧化制得。



丙烯酸兼有羧酸和烯烃的性质。双键容易发生氧化和聚合反应。丙烯酸聚合时，控制反应条件，可以得到平均相对分子质量较低的聚丙烯酸（相对分子质量以千计），也可以得到平均相对分子质量较高（几万到几百万）的聚丙烯酸。按相对分子质量的不同，它们的性质和用途也不一样，在工业上可用作阻垢剂、分散剂、涂料、粘合剂等。

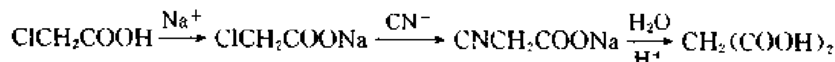
13.6 二元羧酸

二元羧酸分子中含有两个羧基，它们的离解是分两步进行的：

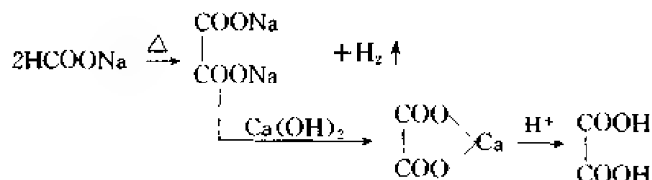


当第一个羧基离解成为羧酸根负离子后，它所带的负电荷对第二个羧基具有更强的供电子能力，使第二个羧基的氢原子比较不容易离解，所以二元羧酸的 pK_{a2} 总是大于 pK_{a1}。二元羧酸的 pK_{a1} 一般比一元羧酸的 pK_a 小，这是因为羧基是个吸电子基，它的诱导效应可以促进另一个羧基的离解，分子中两个羧基相距愈近，酸性增强程度愈大。羧基连接在芳环上的芳羧酸比饱和一元脂肪酸的酸性强，但比甲酸的酸性弱。一些羧酸的 pK_a 参见表13-1。

有些二元羧酸也可用相似于一般一元羧酸的制法制备。例如利用氰基的水解：



但工业上有些二元酸还有一些特殊的制法，如乙二酸是用甲酸钠迅速加热至360℃脱氢生成草酸钠，再经石灰苛化，硫酸酸化而得。

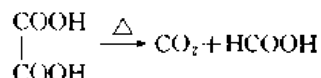


二元羧酸中较为重要的有乙二酸、己二酸和苯甲酸，现分述于下。

13.6.1 乙二酸

乙二酸俗称草酸，它是最简单的二元羧酸。草酸的酸性比甲酸及其他的二元羧酸都强，这是由于草酸分子中两个羧基直接相连，一个羧基对另一个羧基发生了负的诱导效应的结果。

草酸加热至150℃以上，即分解脱羧生成甲酸和二氧化碳。



草酸也易被高锰酸钾氧化生成二氧化碳和水。这一氧化还原反应是定量地进行的，所以纯草酸在定量分析中可用来标定高锰酸钾溶液的浓度。



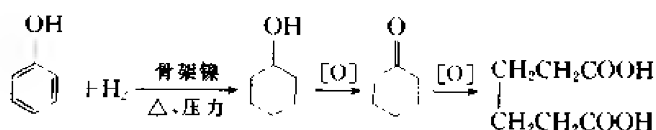
$$5(COOH)_2+2KMnO_4+3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+10CO_2+8H_2O$$

由于草酸的强还原性，它也可用作漂白剂和除锈剂等。

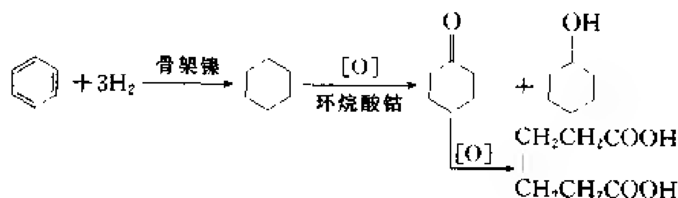
13.6.2 己二酸

己二酸是合成纤维“尼龙-66”的原料，其工业上可由苯酚或环己烷制得。

苯酚法 苯酚氢化生成环己醇，再经硝酸氧化，先生成环己酮，最后得到己二酸。



环己烷直接氧化法 环己烷可由苯加氢制得，然后在催化剂存在下，分两步氧化而成己二酸。

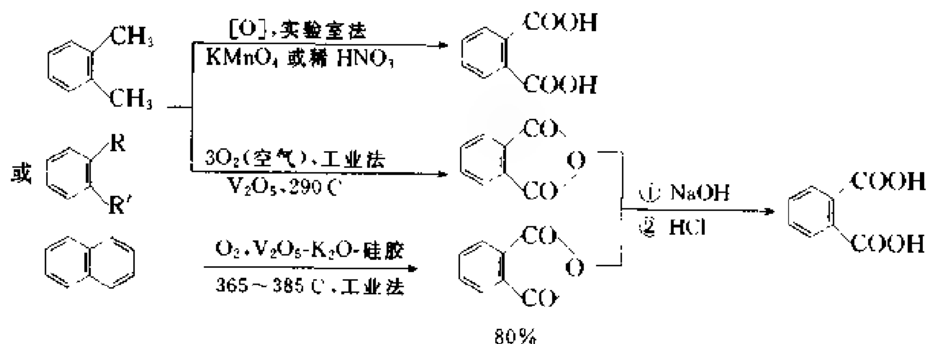


己二酸的主要用途是与己二胺缩聚生产聚酰胺类合成纤维尼龙-66（见15.6.3）。

13.6.3 苯二甲酸

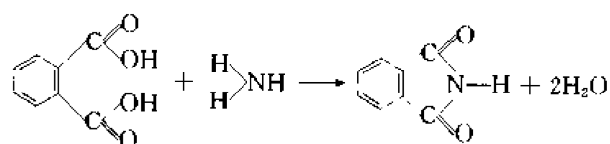
邻苯二甲酸为白色结晶固体，迅速加热至231℃就熔融分解，失去一分子水而生成邻苯二甲酸酐（白色针状晶体，熔点131℃，易升华）。

邻苯二甲酸可由邻二甲苯（或邻二烷基苯）氧化；或由萘氧化制备。

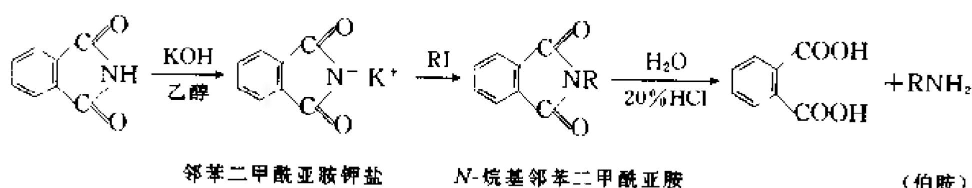


邻苯二甲酸及其酸酐用于制造染料、树脂、合成纤维、药物和增塑剂等。例如，邻苯二甲酸二甲酯可作驱蚊剂，邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯都是塑料工业上应用较广的增塑剂。

邻苯二甲酸（或酐）与氨在加压加热下，可生成邻苯二甲酰亚胺：



邻苯二甲酰亚胺为无色固体，熔点238℃。它具有弱酸性，分子中氮上的氢原子可被碱金属取代生成盐。所得的盐可与卤烷作用，生成 *N*-烷基邻苯二甲酰亚胺，再经水解可得伯胺。

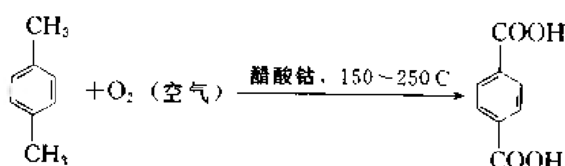


邻苯二甲酰亚胺钾盐　　*N*-烷基邻苯二甲酰亚胺　　（伯胺）

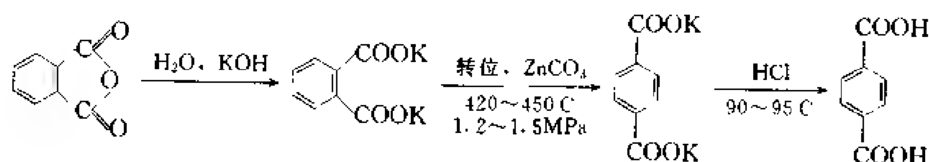
这是制备纯伯胺的一个方法，叫做盖布瑞尔合成法。

对苯二甲酸为白色晶体，加热至300℃以上不熔而升华，不能生成酸酐，主要用于制造合成树脂、增塑剂，是合成纤维涤纶的原料。工业上的生产方法较多，可按原料来源而抉择。

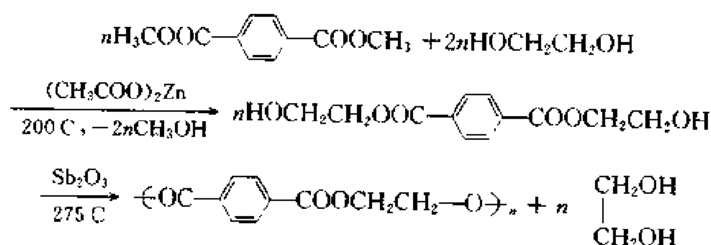
对二甲苯氧化法：



邻苯二甲酸钾转位法：



纯度极高的对苯二甲酸可直接与乙二醇作用得到对苯二甲酸乙二醇酯。但目前工业上仍主要用它的甲酯与乙二醇进行酯交换（见13.10.2）制备乙二醇酯。后者缩聚即得聚酯纤维“涤纶”。

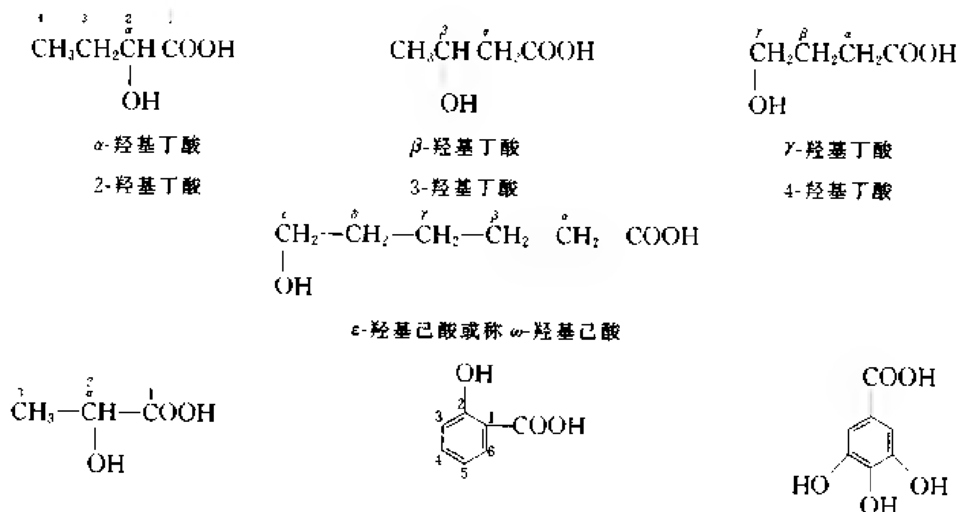


涤纶

13.7 羟基酸

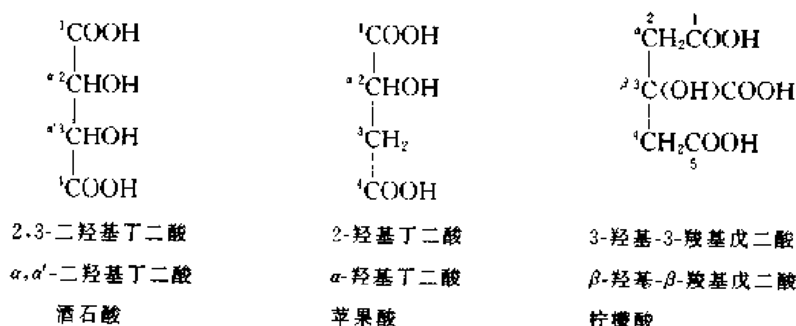
13.7.1 羟基酸的分类和命名

羟基酸是分子中同时具有羟基和羧基的化合物。羟基连接在饱和碳链上的羟基酸又称为醇酸。羟基直接连接在芳酸芳环上的，称为酚酸。羟基酸分子中的羟基和羧基的数目，可以是一个也可以是多个。根据羟基和羧基的相对位置不同，可分为 α-羟基酸、β-羟基酸，……。命名时，以羧酸为母体，羟基作为取代基。用阿拉伯数字编号时，从羧基的碳原子开始，以 1，2，3，…顺序排列。用希腊字母编号时，从连接羧基的第一个碳原子开始，以 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots\omega$ 顺序排列。ω 是希腊字母的最后一个字母，常用来表示碳链末端的碳原子。酚酸除可用阿拉伯数字编号外，也常用邻、间、对位来表示羟基位置。许多羟基酸都存在于自然界中，因此，习惯上也常按其来源而用俗名称呼。例如：



2-羟基丙酸 α-羟基丙酸 乳酸　2-羟基苯甲酸 邻羟基苯甲酸 水杨酸　3，4，5-三羟基苯甲酸 没食子酸

在脂肪族取代二元羧酸中，碳链用 α、β 编号时，可从两端开始，分别以 $\alpha,\beta,\cdots$ 和 $\alpha',\beta',\cdots$ 相对应地来表示。例如：



13.7.2 羟基酸的制法

羟基酸的制备，可在含有羟基的化合物分子中引入羧基；或在羧酸的分子中引入羟基而制得。

(1)从羟(基)腈水解　羟(基)腈水解后就得到羟基酸。α-羟基腈可从羰基化合物与氰化氢加成取得。

$$RCHO+HCN \longrightarrow R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CN \xrightarrow[H^+]{H_2O} R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-COOH$$

$$\begin{matrix}R' \\ R\end{matrix}\!\!>C=O + HCN \longrightarrow \underset{\alpha\text{-羟基腈}}{R-\underset{OH}{\overset{R'}{C}}-CN} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \underset{\alpha\text{-羟基酸}}{R-\underset{OH}{\overset{R'}{C}}-COOH}$$

β-羟基腈可从烯烃与次氯酸加成后(见3.6.2)再与氰化钾作用而得。β-羟基腈水解就生成β-羟基酸。

$$RCH=CH_2 \xrightarrow{HOCl} \underset{OH}{RCH}-\underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow{KCN} \underset{OH}{RCH}-CH_2CN \xrightarrow[H^+]{H_2O} \underset{OH}{RCH}CH_2COOH$$

芳香族烃基酸也可由羟基腈制备。例如：

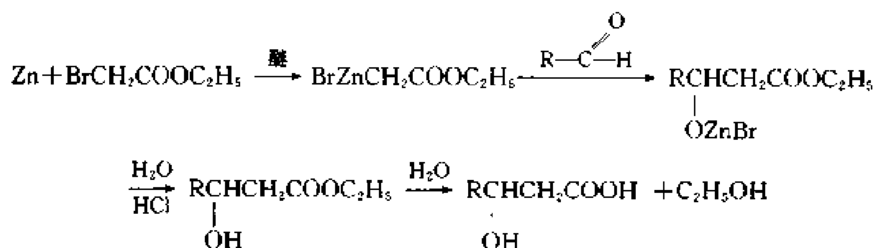
$$C_6H_5-\overset{OH}{CH}-CN \xrightarrow[100^\circ C]{浓\ HCl} \underset{\alpha\text{-羟基苯乙酸}}{C_6H_5-\overset{OH}{CH}-COOH}$$

(2)从卤代酸水解　α-卤代酸水解，可得到α-羟基酸，产率很高。

$$\underset{Cl}{CH_2}-COOH+H_2O \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}-COOH+HCl$$

β-卤代酸虽可水解转变为相应的β-羟基酸，但可继续脱水生成α，β-不饱和酸。γ-和δ-卤代酸水解后则主要生成相应的内酯。因此，这个方法只适用于制备α-羟基酸。

(3) 雷福尔马茨基反应　将醛或酮与α-溴代酸酯的混合物在惰性溶剂（如醚、苯等）中与锌粉作用，α-溴代酸酯就先生成有机锌化合物。所得到的有机锌化合物与醛或酮的羰基发生亲核加成后再水解，就生成β-羟基酸酯。酯再水解，就得到β-羟基酸。这个合成反应称为雷福尔马茨基反应。



脂肪族或芳香族醛、酮都可发生这一反应，但空间阻碍太大时，与 $>C=O$ 基反应可能发生困难。这个反应不能用镁代替锌，因镁太活泼，可与酯基中的 $>C=O$ 发生反应。有机锌试剂比较稳定，只与醛、酮中的羰基反应，而不与酯基反应。

13.7.3　羟基酸的物理性质

羟基酸一般为结晶固体或粘稠液体。由于羟基酸分子中含有羟基和羧基，这两个基团都能分别和水形成氢键，所以羟基酸在水中的溶解度比相应的醇和羧酸都大，低级羟基酸可与水混溶。羟基酸的熔点也比相应的羧酸高。

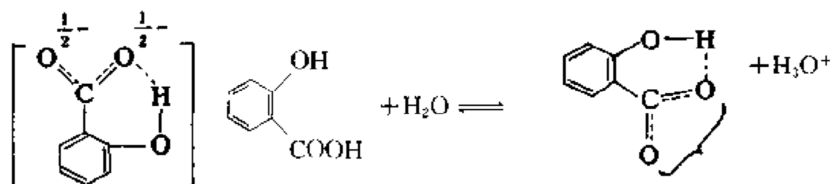
13.7.4　羟基酸的化学性质

羟基酸兼有羟基和羧基的特性，并由于羟基和羧基两个官能团的相互影响而具有一些特殊的性质。

(1) 酸性　在羟基酸分子中，羟基是吸电子基，它对羧基有负的诱导效应，使羟基酸的酸性较相应的脂肪羧酸为强，但不如卤代酸中卤素的负的诱导效应大。羟基距羧基愈远，则对酸性的影响愈小。例如：

	pK_a		pK_a		pK_a
CH_3COOH	4.76	CH_3CH_2COOH	4.87	C_6H_5COOH	4.17
$CH_2(OH)COOH$	3.85	$CH_3CH(OH)COOH$	3.86	邻-HOC_6H_4COOH	2.98
		$CH_2(OH)CH_2COOH$	4.51		

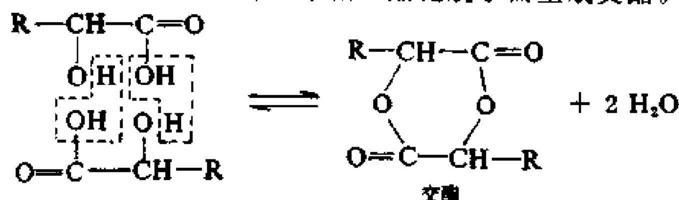
邻羟基苯甲酸的酸性比苯甲酸强，主要是由于羟基处于羧基邻位时，由于可形成分子内氢键，有利于使羧酸根负离子稳定，因而酸性增强。



邻羟基苯甲酸负离子

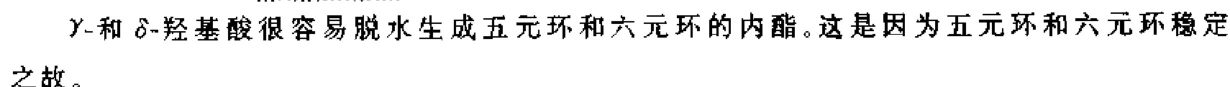
(2) 脱水反应　羟基酸受热或与脱水剂共热脱水时，由于羟基和羧基的相对位置不同，脱水反应的产物也不同。

α-羟基酸受热时，两分子间的羧基与羟基相互酯化脱水而生成交酯。



β-羟基酸受热时，发生分子内脱水而生成 α、β-不饱和酸。

$$R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{H}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[\triangle]{\text{稀 }H^+\text{或稀 }OH^-} R-CH=CH-COOH + H_2O$$



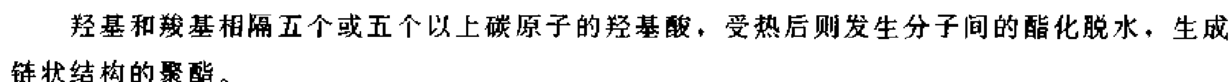
γ-和δ-羟基酸很容易脱水生成五元环和六元环的内酯。这是因为五元环和六元环稳定之故。

$$\begin{array}{l} CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \\ | \\ CH_2-CH_2-OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \\ |\qquad\quad \backslash O \\ CH_2CH_2 / \end{array}$$

γ-丁内酯

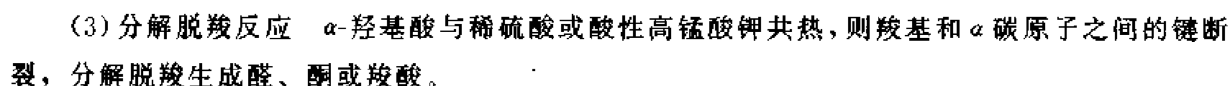
$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \\ \qquad\qquad\qquad\quad O-H \end{array} \longrightarrow \text{(六元环内酯)} \; C=O$$

δ-戊内酯



羟基和羧基相隔五个或五个以上碳原子的羟基酸，受热后则发生分子间的酯化脱水，生成链状结构的聚酯。

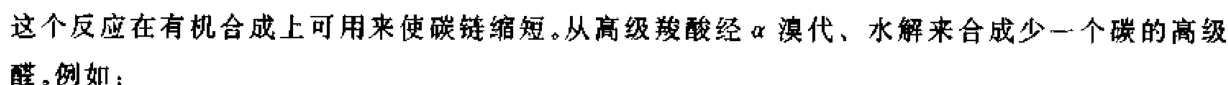
$$m HO(CH_2)_nCOOH \longrightarrow H+O(CH_2)_nCO+_mOH + (m-1)H_2O \quad (n \geq 5)$$



(3)分解脱羧反应　α-羟基酸与稀硫酸或酸性高锰酸钾共热，则羧基和α碳原子之间的键断裂，分解脱羧生成醛、酮或羧酸。

$$R\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH \begin{cases} \xrightarrow{\text{稀 }H_2SO_4} RCHO + HCOOH \;(HCOOH \to CO + H_2O) \\ \xrightarrow[H_2SO_4,\triangle]{KMnO_4} RCHO + CO_2 + H_2O \;(RCHO \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH) \end{cases}$$

$$R_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}-COOH + [O] \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} R_2CO + CO_2 + H_2O$$



这个反应在有机合成上可用来使碳链缩短。从高级羧酸经α溴代、水解来合成少一个碳的高级醛，例如：

$$RCH_2COOH \xrightarrow{Br_2,\ P} R\underset{Br}{\underset{|}{CH}}COOH \xrightarrow{OH^-,\ H_2O} R\underset{OH}{\underset{|}{CH}}COOH \xrightarrow[\triangle]{\text{稀 }H_2SO_4} R\underset{O}{\underset{\|}{C}}-H + HCOOH$$

$(R > C_{10})$



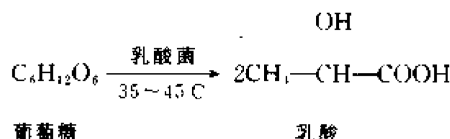
β-羟基酸用碱性高锰酸钾氧化则分解生成酮。

$$R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH \xrightarrow[OH^-]{KMnO_4} \left[R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-COOH \right] \xrightarrow{-CO_2} R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$



13.7.5 重要的羟基酸

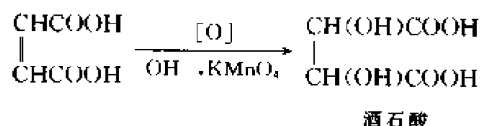
(1) 乳酸 乳酸(α-羟基丙酸)因来自酸牛乳而得名。肌肉活动后也会分解出乳酸。工业上，乳酸是由葡萄糖在乳酸菌作用下发酵制得的。



乳酸是无色粘稠液体，能溶于水、乙醇和乙醚中。乳酸分子中的α碳原子连接四个不同的原子和基团，是一个不对称（或称手性）碳原子，具有旋光性（见8.3）。从肌肉中或葡萄糖在乳酸菌作用下发酵后所得到的乳酸的熔点都是53℃，而从牛乳发酵所得到的乳酸的熔点却是18℃，它们的物理性质不同，在旋光仪器中所观察到的旋光性也不同，这是由于存在异构现象的缘故。乳酸是最早研究立体化学的化合物之一。

乳酸的用途广泛，皮革工业上用作脱灰剂；锑盐作媒染剂，钙盐用作医药；此外，还大量用于食品、饮料工业。

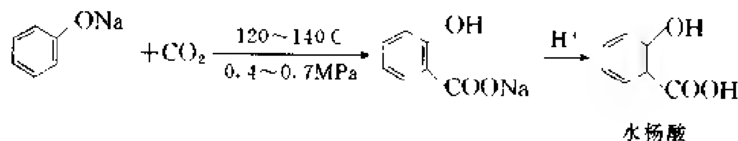
(2) 酒石酸 酒石酸（2,3-二羟基丁二酸）来自葡萄酿酒时所产生的酒石（酸性酒石酸钾）而得名。它广泛存在于植物果实中。酒石酸也可用各种合成方法制取。例如，将顺或反丁烯二酸用高锰酸钾碱性溶液氧化，都能得到酒石酸。



从不同原料或不同制备方法所得到的酒石酸，它们的熔点不同，具有不同的旋光性。这是由于酒石酸分子中含有不对称(手性)碳原子的缘故。酒石酸也是最早研究立体化学的化合物之一。

酒石酸是透明棱形晶体，溶于水、乙醇和乙醚。它的盐类工业上可作媒染剂、鞣剂等。

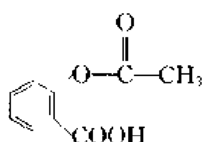
(3) 水杨酸 水杨酸(邻羟基苯甲酸)因来自水杨柳中而得名。它的甲酯（邻-$HOC_6H_4COOCH_3$）是冬青油的主要成分。工业上可由酚钠在加压、加热下与二氧化碳作用制得。这个方法是由柯尔贝(H. Kolbe)提出，施密特(R. Schmitt)加以改进，称为柯尔贝-施密特法。

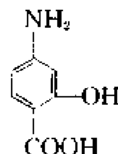


上述反应的产品中还含有少量的对位异构体。如果反应温度高于220℃或用酚钾代替酚钠，则主要产物为对羟基苯甲酸。

水杨酸是白色针状晶体或结晶粉末，熔点159℃，在76℃时升华，也能随水蒸气一同挥发，微溶于冷水，易溶于沸水、乙醇、乙醚中，水溶液呈酸性。水杨酸具有酚和羧酸的性质，它与醇或酚作用可生成相应的羧酸酯；与羧酸或酸酐作用可生成酚的酯。它的水溶液与$FeCl_3$呈紫色。将水杨酸加热至熔点以上，能脱羧生成苯酚，这是邻位和对位羟基羧酸的特性。

水杨酸的用途很广，可用作消毒剂、防腐剂；退热解痛的阿司匹灵[1]（乙酰水杨酸）、抗结核的PAS[2]（对氨基水杨酸）等药物都是水杨酸的衍生物。此外，它也是一种染料中间体。

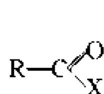

阿司匹灵

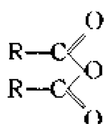

PAS

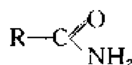
（二）羧酸衍生物

13.8 羧酸衍生物的结构和命名

羧酸衍生物一般是指羧基中的烃基被其他原子或基团取代后所生成的化合物。羧酸分子中的—OH被卤素（—X）、酰氧基$\left(R-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{smallmatrix} \right)$、氨基（$—NH_2$）或烷氧基（—OR′）所取代的化合物，分别称为酰卤、酸酐、酰胺和酯。


酰卤
（R可以是Ar或H）


酸酐

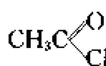

酰胺

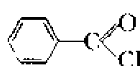

酯

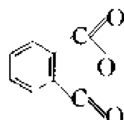
羧酸和羧酸衍生物都含有酰基：$R-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$，因此也把它们统称为酰基化合物。它们相互之间具有一些共同的性质，存在着一定的联系。

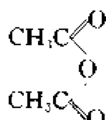
碳酸$\left(HO-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \right)$分子中也含有羧基，它的衍生物也在本章中讨论。

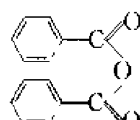
羧酸衍生物的命名，可把相应的羧酸名称去掉"酸"字后，再加上酰卤、酸酐、酰胺等名词来称呼。酯的命名，可在"酯"之前加上相应的羧酸和醇的名称来称呼。"醇"字一般可省略，即称"某酸某酯"。但多元醇的酯，一般把"酸"名放在后面，称为"某醇某酸酯"。例如：


乙酰氯
（俗名：醋酰氯）

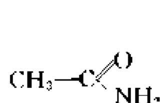

苯甲酰氯


邻苯二甲酸酐
（俗名：苯酐）

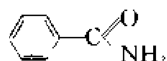

乙酸酐
（俗名：醋(酸)酐）


苯甲酸酐

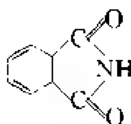
① aspirin。
② para-aminosalicylic acid的缩写。



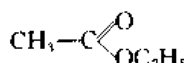
乙酰胺
（俗名：醋酰胺）



苯甲酰胺



邻苯二甲酰亚胺



乙酸乙酯
（俗名：醋酸乙酯）



苯甲酸乙酯





乙二醇二乙酸酯

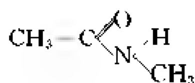




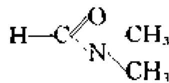


丙三醇三硝酸酯
（俗名：甘油三硝酸酯）

酰胺分子中氮上的氢原子被烃基取代后所生成的取代酰胺，称为 *N*-烃基"某"酰胺。例如：

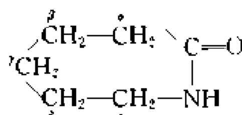


N-甲基乙酰胺



N,*N*-二甲基甲酰胺
(DMF 或 DMFA)[1]

含有—CONH—基的环状结构的酰胺，称为"内酰胺"。例如：



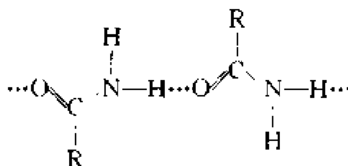
ε-己内酰胺

13.9 羧酸衍生物的物理性质

羧酸衍生物的分子中都含有 $\rangle$C═O 基，因此，它们都是极性的化合物。

低级的酰卤和酸酐都是有刺激性臭味的无色液体，高级的为白色固体。酰卤的沸点较相应的羧酸低，因为酰卤的分子中没有羟基，不能通过氢键缔合。酸酐的沸点较相对分子质量相当的羧酸低（例如，乙酸酐相对分子质量为 102，沸点为 139.6℃；戊酸相对分子质量为 103，沸点为 186℃），但比相应的羧酸高（见表 13-3）。酯的沸点比相应的酸和醇都要低，而与含同碳数的醛或酮差不多。低级（含 C_1～C_5）的酯微溶于水，但酯均易溶于有机溶剂。具挥发性的酯有香味，许多花、果的香味就是由于有它们存在的缘故（如乙酸异戊酯有香蕉香味）。高级酯是蜡状固体。

酰胺的氨基上的氢原子可在分子间形成强的氢键：



[1] dimethyl formamide 的略语词。

表 13-3 羧酸衍生物的物理常数

类别	名称	构造式	沸点/℃	熔点/℃
酰卤	乙酰氯	CH_3COCl	51	−112
	乙酰溴	CH_3COBr	76.7	−96
	乙酰碘	CH_3COI	108	
	丙酰氯	CH_3CH_2COCl	80	−94
	丁酰氯	$CH_3CH_2CH_2COCl$	102	−89
	苯甲酰氯	C_6H_5COCl	197	−1
酯	甲酸甲酯	$HCOOCH_3$	32	−99.8
	乙酸甲酯	CH_3COOCH_3	57.5	−98
	乙酸乙酯	$CH_3COOC_2H_5$	77	−84
	乙酸丁酯	$CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	126	−77
	乙酸戊酯	$CH_3COO(CH_2)_4CH_3$	147.6	−70.8
	乙酸异戊酯	$CH_3COO(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	142	−78
	丙二酸二乙酯	$CH_2<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$	199	−50
	甲基丙烯酸甲酯	$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-COOCH_3$	100	
	苯甲酸乙酯	$C_6H_5COOC_2H_5$	213	−32.7
	苯甲酸苄酯	$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$	324	18.8
	邻苯二甲酸二甲酯	$C_6H_4(COOCH_3)_2$	282	
	邻苯二甲酸二丁酯	$C_6H_4[COO(CH_2)_3CH_3]_2$	340	
酸酐	乙酸酐	$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O$	139.6	−73
	丁二酸酐	$\begin{matrix}CH_2-CO\\\vert\quad\\CH_2-CO\end{matrix}>O$	261	119.6
	苯甲酸酐	$(C_6H_5CO)_2O$	360	42
	顺丁烯二酸酐	$\begin{matrix}CHCO\\\Vert\quad\\CHCO\end{matrix}>O$	200	60
	邻苯二甲酸酐	$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$	284	131
酰胺	甲酰胺	$HCONH_2$	200 分解	3
	乙酰胺	CH_3CONH_2	221	82
	丙酰胺	$CH_3CH_2CONH_2$	213	80
	丁酰胺	$CH_3(CH_2)_2CONH_2$	216	116
	戊酰胺	$CH_3(CH_2)_3CONH_2$	232	106
	己酰胺	$CH_3(CH_2)_4CONH_2$	255	101
	苯甲酰胺	$C_6H_5CONH_2$	290	130
	乙酰苯胺	$CH_3CONHC_6H_5$	305	114
	N-甲基甲酰胺	$HCONHCH_3$	180	

续表

类别	名称	构造式	沸点/℃	熔点/℃
酰胺	N,N-二甲基甲酰胺	$HCON(CH_3)_2$	153	−61
	N,N-二甲基乙酰胺	$CH_3CON(CH_3)_2$	165	
	邻苯二甲酰亚胺	$C_6H_4(CO)_2NH$	升华	238

因此，酰胺的沸点比相应的羧酸高。当氨基上的氢原子被烃基取代后，就不能发生氢键缔合而使沸点降低。除甲酰胺外，其他酰胺都是结晶固体。低级酰胺（含 C_5～C_6）可溶于水。*N*,*N*-二甲基甲酰胺、*N*,*N*-二甲基乙酰胺能与水和大多数有机溶剂以及许多无机液体混溶，它们都是合成纤维的优良溶剂（参见表 13-3）。

在酰基化合物的红外光谱中，可观察到羰基伸缩振动吸收峰（见表 13-4）。

表 13-4 酰基化合物的羰基伸缩振动红外吸收谱

类别	>C=O 伸缩频率/cm^{-1}
羧酸	
R—COOH	1710～1780
C=C COOH	1690～1715
Ar—COOH	1680～1700
羧酸酐	
R—C(=O)—O—C(=O)—R	1800～1850 和 1740～1790
Ar—C(=O)—O—C(=O)—Ar	1780～1830 和 1730～1770
酰氯	
R—C(=O)—Cl 和 Ar—C(=O)—Cl	1780～1850
酯	
R—C(=O)—OR	1735～1750
Ar—C(=O)—OR	1715～1730
酰胺	
R—C(=O)—NH_2, R—C(=O)—NHR 和 R—C(=O)—NR_2	1650～1690
羧酸根离子	
$RCOO^-$	1550～1630

乙酸乙酯的红外光谱见图 13-7，核磁共振谱见图 13-8。

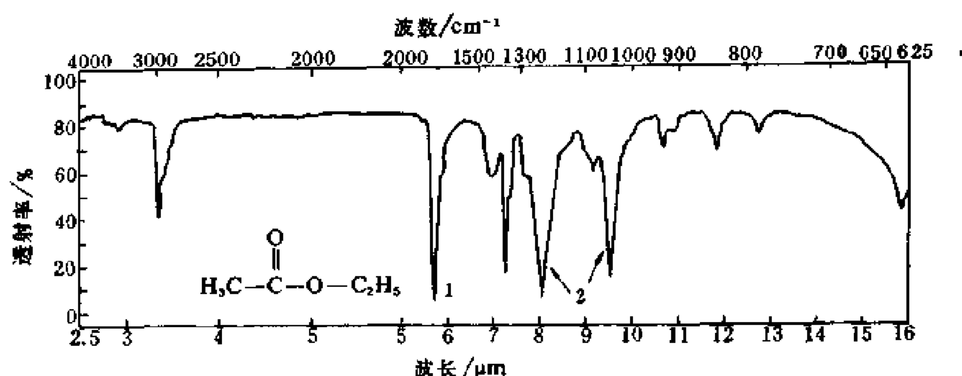


图 13-7 乙酸乙酯的红外光谱

1. C═O 伸缩振动； 2. C—O 伸缩振动

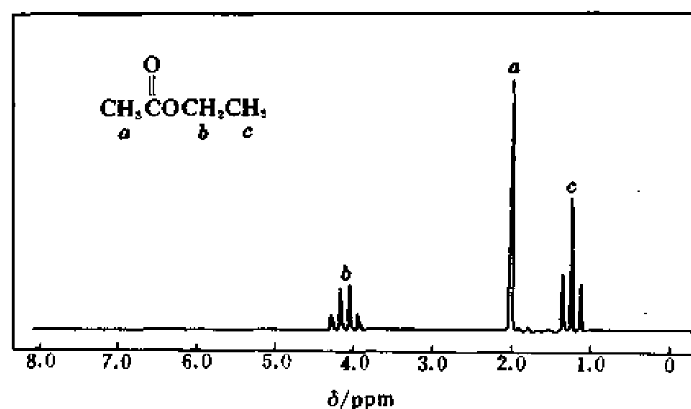


图 13-8 乙酸乙酯的核磁共振谱

a CH_3 表现出一个单峰；

b CH_2 与邻近的甲基的三个质子偶合，表现出四重峰；

c CH_3 与邻近的亚甲基的两个质子偶合，表现出三重峰

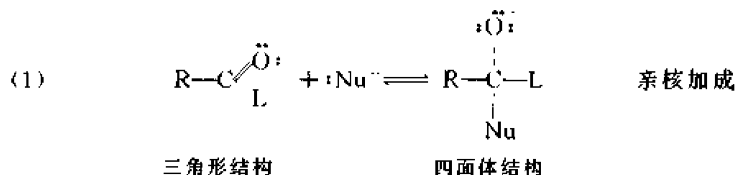
13.10 酰基碳上的亲核取代（加成-消除）反应

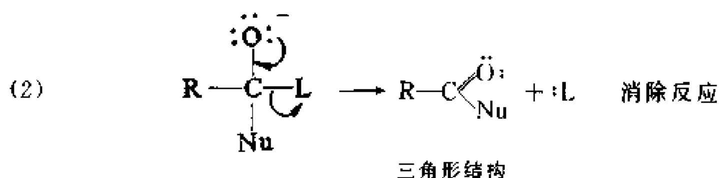
羧酸衍生物的化学反应主要表现为可以由一种衍生物变成另一种衍生物，或转变成原来的羧酸。它们都保留着原来的酰基，因此羧酸衍生物和羧酸又都叫做酰基化合物。

羧酸及其衍生物既然都含有羰基，所以都能与某些亲核试剂发生反应，而且它们的 α 氢原子也都由于羰基的影响而具有活泼性。羧酸及其衍生物的典型反应是羰基碳原子上发生的亲核取代反应。这些反应的结果是分子中—OH、—Cl、$-O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}R$、—$NH_2$ 或—OR′被亲核基团羟基、烷氧基或氨基所取代。这些反应分别叫做水解、醇解、氨解等反应。反应实际分两步进行。第一步是酰基碳上发生亲核加成，先形成一个带负电的中间体，它的中心碳原子为 sp^3 杂化，因而是个四面体结构。在第二步中，中间体消除一个离去基团，由此形成的产物就是另一种羧酸衍生

物或羧酸。因此酰基化合物的亲核取代反应又叫做羰基的亲核加成-消除反应。

总的反应历程可以用下式来表示：





:Nu⁻＝进攻的亲核试剂，即 $H_2\ddot{O}$:、R—$\ddot{O}$H、$\ddot{N}H_3$、R $\ddot{N}H_2$ 或 $R_2\ddot{N}H$ 等

:L⁻＝离去基团，即 Cl、OR、NH_2、NHR 或 NR_2 等

总的反应速度和两步的反应速度都有关系，但第一步更为重要。酰基中羰基碳原子原来是 sp^2 杂化的，它的三个键以三角形结构分布在同一平面上。羰基碳的正电性是亲核试剂对这个碳原子进攻的原因。羰基碳上连接的烃基或取代烃基，如果是吸电子的，将增强羰基碳的正电性，有利于亲核试剂的进攻；反之，如果是给电子的，将不利于亲核试剂的进攻。亲核加成后所生成的中间体，其碳原子由 sp^2 杂化转化为 sp^3 杂化，即由三角形结构转变为四面体结构。如果原来羰基碳原子连接的基团过于庞大，在四面体结构中就显得空间过于拥挤而不利于反应的进行。上述电子因素和空间因素都将对第一步的反应速度有所影响。

第二步反应的易否进行，取决于离去基团:L⁻的碱性，碱性越弱，越易离去［见 9.1.4 (5)］。羧酸衍生物中各离去基团离去的容易次序为：



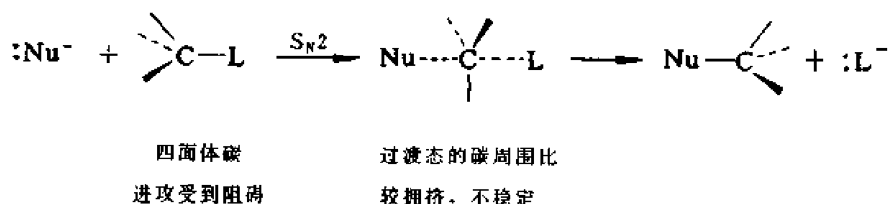
$$Cl^- > RCOO^- > RO^- > NH_2^-$$

因此，在许多亲核取代反应中，酰氯的活泼性最大，酸酐次之。

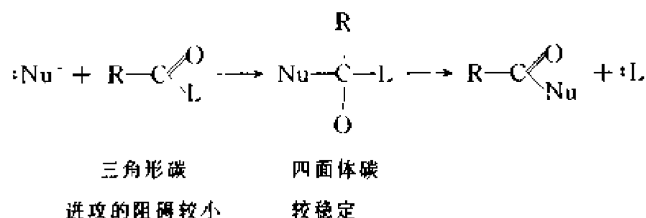
羧酸衍生物的水解、醇解、氨解也可以看作是 H_2O、ROH、NH_3 分子中的一个氢原子被酰基取代，因此这些反应也就是水、醇、氨的酰基化反应。由于酰氯和酸酐在这些反应中活泼性较大，所以它们在有机合成中常用为酰基化剂。

酰基碳上发生亲核取代反应比在饱和碳上要容易得多。因此，对于亲核进攻来说，酰氯比氯烷更活泼，酰胺比胺（RNH_2）更活泼，酯比醚更活泼。这是由于酰基碳上的亲核取代反应不论从电子效应或从立体效应来看都比较有利。这可从下面式子中看出。

烷基上的亲核取代反应：



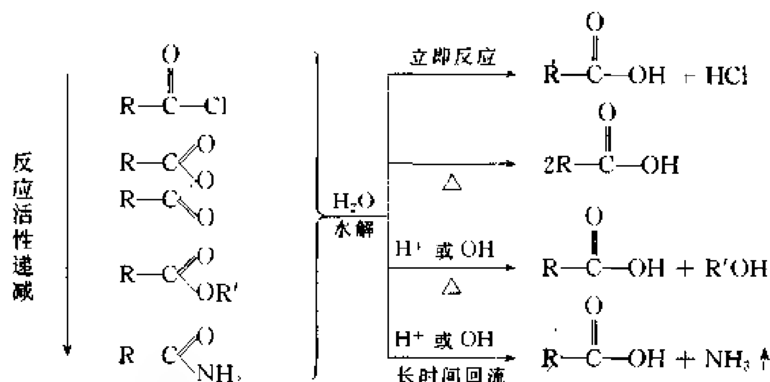
酰基上的亲核取代反应：



羧酸及其衍生物与醛、酮一样，都具有羰基，都能接受亲核试剂进攻。羰基不饱和，亲核试剂接上去只需打开π键，并且使容易容纳电荷的氧原子容纳一个负电荷。但醛、酮只能进行加成反应，因为它们不能进行上述第二步即基团离去的反应。这一步反应易否进行取决于离去基团L^-碱性的强弱，L^-的碱性越弱越易离去，否则相反。如果醛、酮要进行取代反应，离去基团将是氢负离子（$:H^-$）或烷基负离子（$:R^-$），它们都是最强的碱，这将是极为困难的。所以醛和酮总是发生加成反应而不是取代反应。

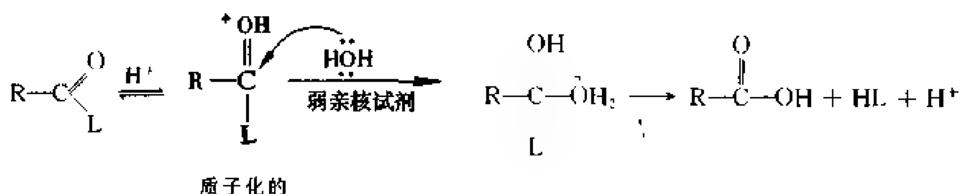
13.10.1 羧酸衍生物的水解

酰氯、酸酐、酯和酰胺都可与水发生加成-消除反应生成相应的羧酸：

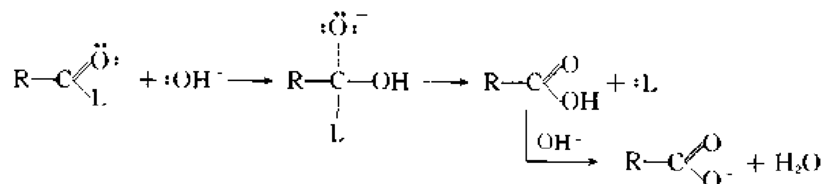


水解反应的难易次序为：酰氯>酸酐>酯>酰胺。

羧酸衍生物在酸性或碱性溶液中，由于酸或碱的催化作用，比在中性溶液中更容易水解。酸催化作用第一步是酰基氧原子质子化，这就使羰基碳原子更易遭受亲核进攻，即使弱的亲核试剂也可以与它发生作用。

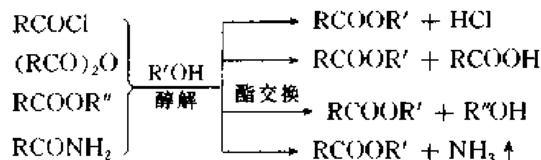


碱催化时，碱性溶液提供的氢氧根离子是一种强的亲核试剂，容易攻击羰基碳原子。



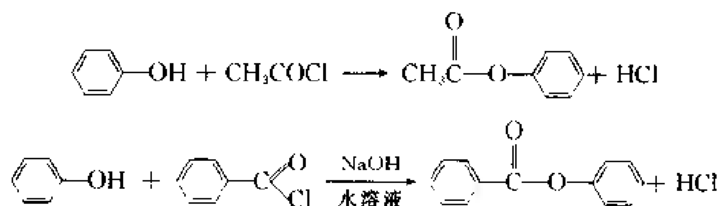
13.10.2 羧酸衍生物的醇解

酰氯、酸酐、酯和酰胺都可与醇作用，通过亲核取代反应而生成酯。



酰氯和酸酐可以直接和醇作用生成相应的酯和酸。

酰氯性质比较活泼，一般难以制备的酯和酰胺，可通过酰氯来合成。例如，酚酯不能直接由羧酸和酚酯化制备，但用酰氯则反应可顺利进行。

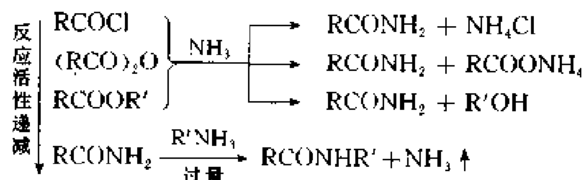


酰胺的醇解是可逆的，需用过量的醇才能生成酯并放出氨。

酯与醇作用需在盐酸或醇钠的催化下，可生成另一种醇和另一种酯，这个反应称为酯交换反应。酯交换反应也是可逆的，在工业生产上常有应用。例如，在生产"涤纶"的原料对苯二甲酸乙二醇酯（见 13.6.3）的应用中。又如聚乙烯醇也是从聚乙酸乙烯酯通过酯交换反应制得的［见 13.11.3（1）］。

13.10.3 羧酸衍生物的氨解

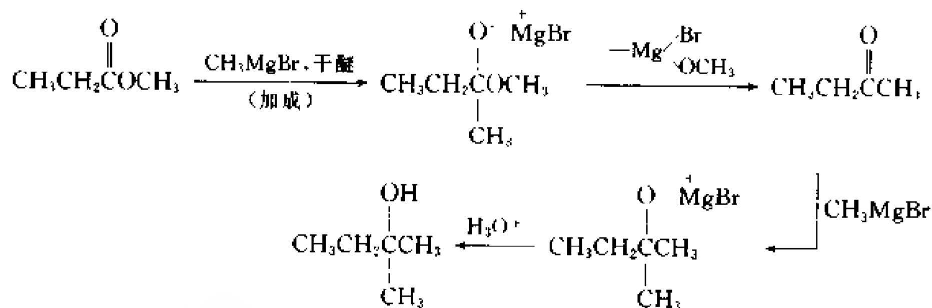
酰氯、酸酐和酯都可与氨作用生成酰胺。



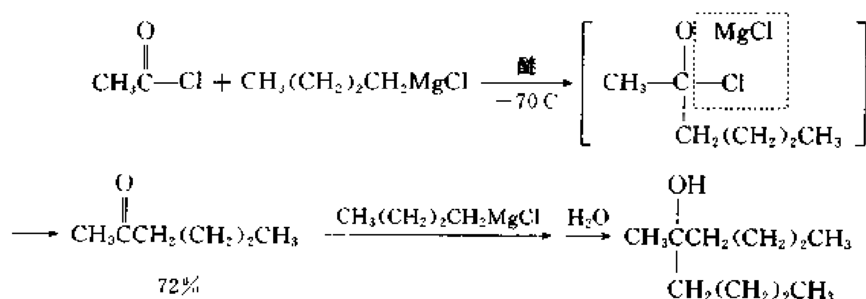
酰胺与胺的作用是可逆反应，需胺过量才可得到 N-烷基酰胺，因此此反应实际意义不大。

13.10.4 羧酸衍生物与格利雅试剂的反应

酰氯、酸酐、酯、酰胺都可用来与格利雅试剂作用生成叔醇。尤以酯用得最为普遍，它是合成两个相同烷基的叔醇的方法。例如：



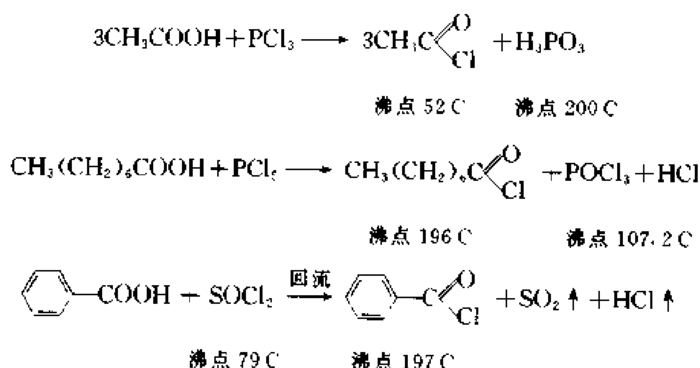
若用酰氯为反应物也可先生成酮，再进一步与格利雅试剂反应亦可得叔醇。例如：



13.11 各类羧酸衍生物及其重要代表物

13.11.1 酰氯

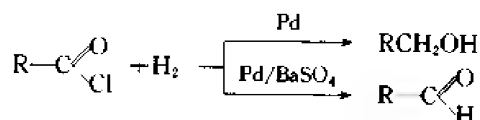
酰氯可由羧酸与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酰氯作用制得。例如：



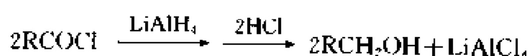
酰氯非常容易水解，所含无机杂质不能水洗除去，只能用蒸馏方法分离。三氯化磷适于制备低沸点酰氯，可便于蒸出，因反应中生成的磷酸不易挥发。五氯化磷适于制备高沸点的酰氯，以便于把 $POCl_3$ 蒸出而分离。使用亚硫酰氯的优点是副产物都是气体，容易分离提纯，但所生成的酰氯沸点不宜与亚硫酰氯的沸点相近（例如，丙酰氯沸点 80℃），以免难与反应中残留的亚硫酰氯分离。

酰氯是羧酸衍生物中最活泼的酰基化剂。

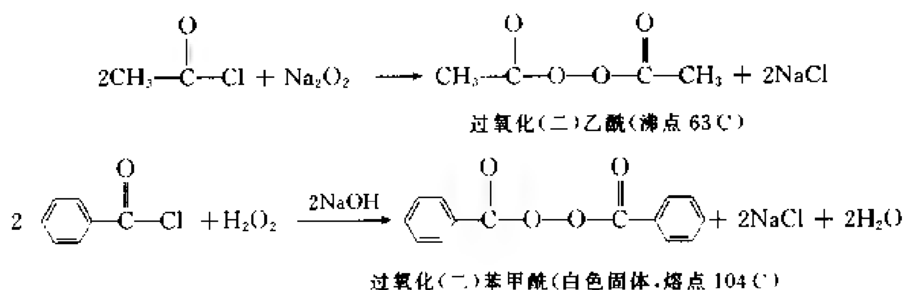
羧酸衍生物都比羧酸容易还原，酰氯可以还原为醛或伯醇。在特殊的活性较低的钯催化剂（如 $Pd/BaSO_4$）存在下可以选择性还原，反应中止在醛的阶段（罗森门德还原法）。



酰氯也可被氢化铝锂还原：



酰氯与过氧化钠、过氧化氢作用，可生成相应的过氧化二酰。例如：



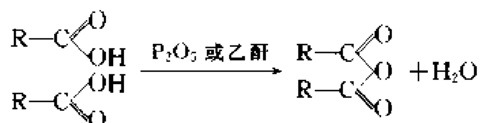
过氧化乙酰和过氧化苯甲酰都是有机过氧化物，受热易爆炸。在控制条件下可分解生成自由基而常用作自由基聚合反应的引发剂。



羧酸酐也能代替酰氯为原料生成过氧化物。

13.11.2　酸酐

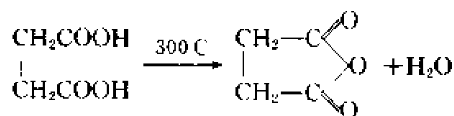
酸酐中两个酰基相同的称为单酐，两个酰基不同的称为混酐。单酐常用两分子羧酸与脱水剂反应制得。



混酐可用一分子酰卤和无水羧酸盐共热制得。

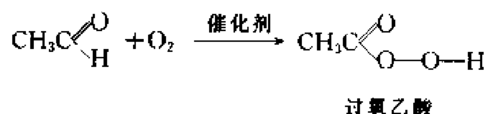


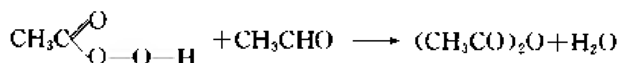
失水后能生成五元或六元环的二元羧酸，只要加热就成酸酐。例如：



比较重要的酸酐有乙酸酐、乙烯酮、顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐，现分述于下。

(1) 乙酸酐　乙酸酐简称乙酐，又名醋酐，是具有刺激气味的无色液体，沸点139.6℃，微溶于水，易溶于有机溶剂。工业上用乙酸钴-乙酸铜作催化剂，在2.5～5MPa、45～50℃时用氧气将乙醛氧化生成过氧乙酸，后者与乙醛作用则生成乙酐。

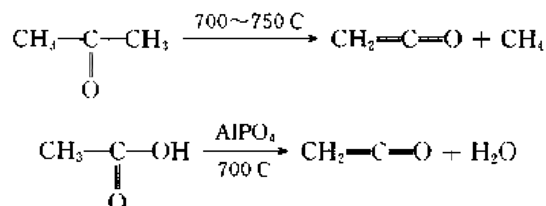




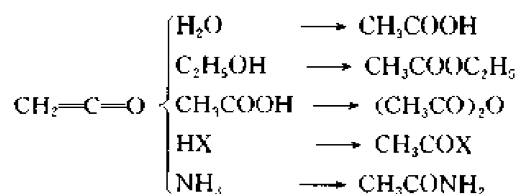
在生产乙酐同时会生成乙酸，为防止乙酐水解，生产过程中应保持较低的温度。由乙酸与乙烯酮加成也是乙酐的工业生产方法之一。

乙酐主要用于制造醋酸纤维、染料、医药和香料等。

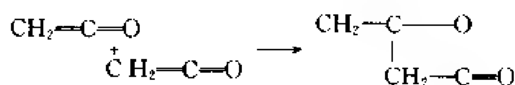
(2) 乙烯酮　乙烯酮是简单的不饱和酮，但工业上由乙酸或丙酮热解得到，因此也可以看作是一分子乙酸分子内脱水而得的酸酐。



乙烯酮能与含活泼氢的化合物反应，而在该化合物分子中引入一个乙酰基，所以乙烯酮也是一个很好的乙酰化剂。



乙烯酮是有剧毒的气体，极易聚合成二聚体：



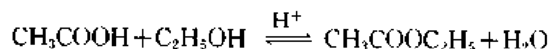
二乙烯酮(沸点 127℃)

(3) 顺丁烯二酸酐　顺丁烯二酸酐又称马来酸酐，是无色结晶固体，熔点 60℃，工业上主要由苯催化氧化制得［见 6.5.3 (1)］。顺丁烯二酸酐的主要用途是生产聚酯树脂、醇酸树脂，用以制造各种涂料和塑料等。

(4) 邻苯二甲酸酐　邻苯二甲酸酐俗称苯酐，为白色针状晶体，熔点 130.8℃，易升华，工业上用萘或邻二甲苯蒸气在钒催化剂存在时由空气氧化制得(见 7.2.1)，苯酐广泛用于制染料、药物、聚酯树脂、醇酸树脂、塑料、增塑剂、涤纶等。

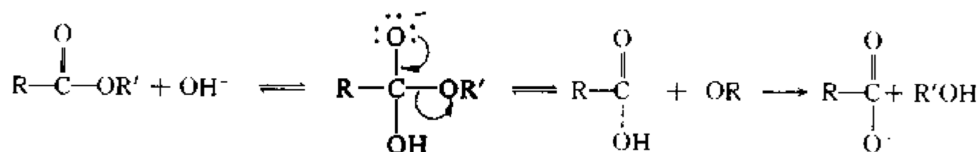
13.11.3　酯

酯可由醇和羧酸在无机酸为催化剂下进行酯化反应而得。但在酸催化下的酯化反应是可逆反应。例如：



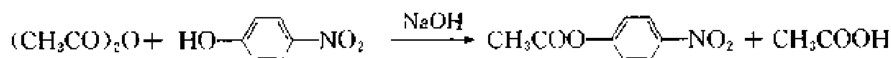
反应达到平衡时得到的是羧酸、醇、水和酯的混合物。

酯的水解反应也可以在碱催化下进行。但在碱性溶液中生成的是羧酸根离子和醇，不能再进行酯化反应，所以水解反应能进行到底。

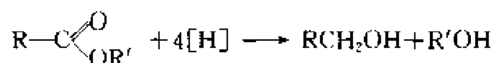


酯的碱性水解称为皂化，这是因为油脂（羧酸和丙三醇生成的酯）碱性水解得到的高级脂肪酸盐就是肥皂。

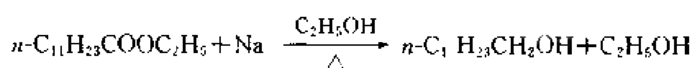
酚的酯化反应则需用酰化能力强的酰氯或酸酐来完成。



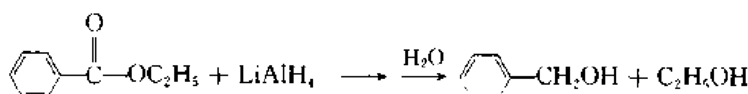
酯较易还原，合成上往往将羧酸通过酯还原为醇，而且多种还原方法都可采用，最常用的还原剂是钠加乙醇。



伯醇



月桂酸乙酯　　　　　　月桂醇（65%～75%）

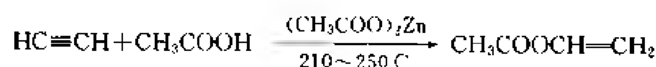


（90%）

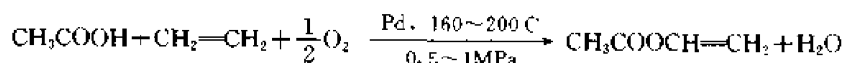
所得到的醇，一种是原来酯化时所用的醇，另一种是从酰基还原所生成的伯醇。

比较重要的羧酸酯有乙酸乙烯酯、α-甲基丙烯酸甲酯和不饱和醇酸聚酯，分述于下。

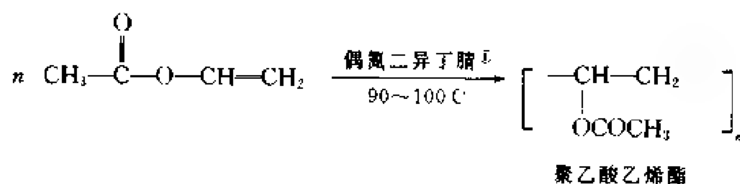
（1）乙酸乙烯酯及其聚合物　乙酸乙烯酯可以看作是乙酸与乙烯醇所生成的酯。工业上可由乙炔与乙酸在醋酸锌催化下制得（见 4.5）。



由于石油化工的迅速发展，以乙烯为原料与乙酸蒸气在 160～200℃、0.5～1MPa 下，通过以钯为主体的催化剂进行氧化，可直接合成乙酸乙烯酯。这种合成方法比乙炔法耗电量少，成本低，较为优越。

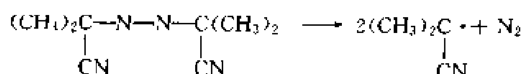


乙酸乙烯酯为无色液体，沸点 73℃，在引发剂过氧化物或偶氮二异丁腈的引发下，能聚合成高分子的聚乙酸乙烯酯。

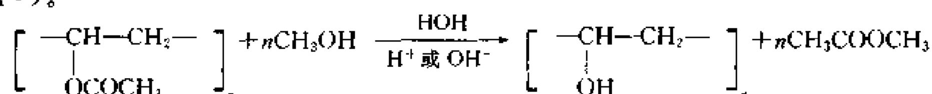


聚乙酸乙烯酯

① 偶氮二异丁腈是常用的自由基引发剂，易如下式分解而得自由基：



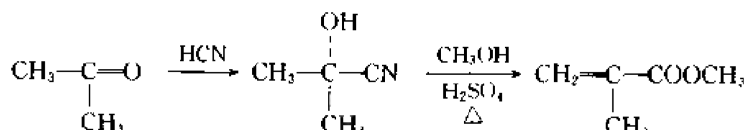
聚乙酸乙烯酯常用于制造涂料及胶粘剂。它在酸或碱的存在下，可以水解生成聚乙烯醇（简称 PVA[①]）。



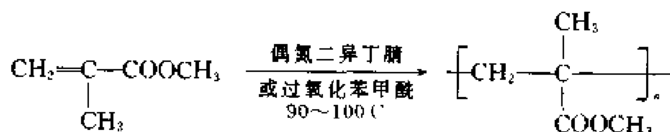
聚乙烯醇

乙烯醇很不稳定，不能单独存在，所以聚乙烯醇只能间接由聚乙酸乙烯酯水解制备。聚乙烯醇中含有很多羟基，可溶于水而不溶于有机溶剂，可用作涂料和胶粘剂。它与甲醛作用，生成聚乙烯醇缩甲醛，再经过一些化学处理，就成为"维尼纶"纤维，为我国大量生产的合成纤维之一。

(2) α-甲基丙烯酸甲酯及其聚合物　α-甲基丙烯酸甲酯是以丙酮为原料，先与氢氰酸发生亲核加成生成丙酮氰醇，然后再和浓硫酸及甲醇共热，同时进行水解、脱水及酯化而得[见 12.4.1 (1)]。

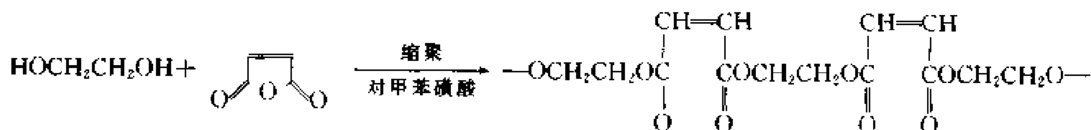


α-甲基丙烯酸甲酯在引发剂存在下，容易聚合生成无色透明的聚合物——聚甲基丙烯酸甲酯（俗称有机玻璃）。它可透过紫外光，机械强度大，是制造仪表、仪器等的很好材料。



聚甲基丙烯酸甲酯

(3) 不饱和醇酸聚酯　乙二醇与顺丁烯二酸酐可缩聚生成不饱和醇酸聚酯：

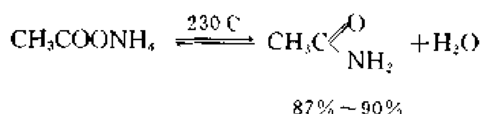


乙二醇　　　不饱和醇酸聚酯

在这种线型的不饱和聚酯中，仍含有原来顺丁烯二酸酐的 C═C 双键，还可再与其他不饱和化合物（如苯乙烯）分子中的双键一起破裂而交联起来，生成体型的高聚物。这种不饱和聚酯常用来制造各种涂料和以玻璃纤维为填料的增强塑料（俗称玻璃钢）。

13.11.4　酰胺、酰亚胺、内酰胺

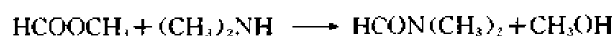
酰胺可由羧酸衍生物与氨作用制备，也可由腈部分水解制得（见 15.10.2），工业上通常由羧酸铵盐加热脱水制得。



87%～90%

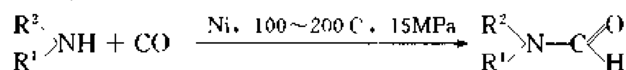
① polyvinyl alcohol 的缩写。

当由羧酸或羧酸衍生物与伯胺或仲胺作用时，得到取代酰胺。例如：

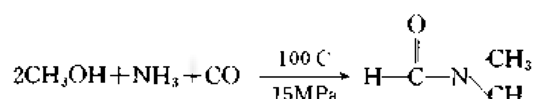


N,N-二甲基甲酰胺

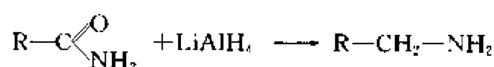
N,N-二甲基甲酰胺简称DMF①，能溶解多种难溶的有机物和高聚物，是一个重要溶剂，也用作甲酰化剂，有刺激毒性。工业上的制法如下：



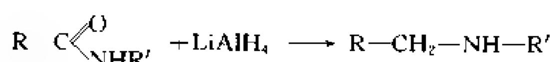
（R^1、R^2 可以是H、烷基、芳基）



酰胺还原，生成伯胺。N-烷基或 N,N-二烷基酰胺还原，生成相应的仲胺或叔胺。



伯胺



仲胺



叔胺

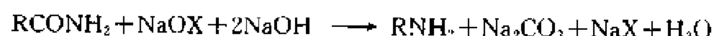
例如：



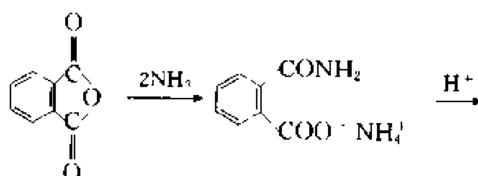
(81%～95%)

N-甲基十二酸酰胺(N-甲基月桂酸酰胺)

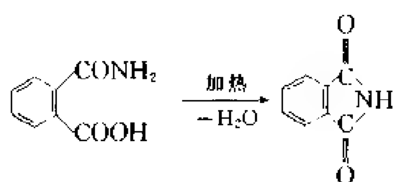
酰胺与次溴酸钠或次氯酸钠的碱溶液作用，则脱去羰基而生成伯胺。在反应中碳链减少了一个碳原子，这是霍夫曼（A. W. Hofmann）发现的制胺的一个方法，所以叫做霍夫曼酰胺降级反应。含八个碳以下的酰胺，采用此法，产率较高（反应历程见16.5.2）。



两个酰基连在一个氮原子上的产物称为酰亚胺。例如，邻苯二甲酰亚胺可由下法制得：

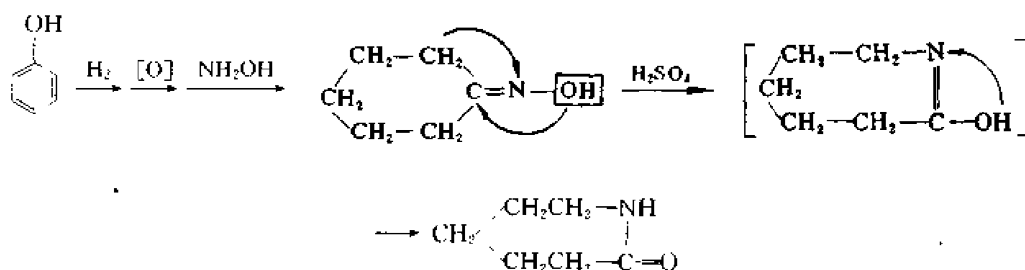


① dimethyl formamide 的缩写。

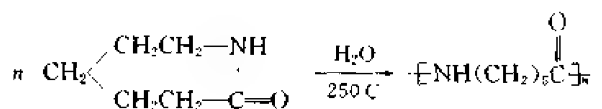


邻苯二甲酰亚胺

环状酰胺又称为内酰胺，ε-己内酰胺 $\left(CH_2 \begin{array}{l} CH_2CH_2CO \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2CH_2NH \end{array} \right)$ 是内酰胺中一个有重要工业用途的化合物，简称为己内酰胺。它为白色结晶或粉末，熔点 68～70℃、沸点 262.5℃、溶于水和乙醇、乙醚等有机溶剂，是制造尼龙-6（卡普纶或耐纶-6或锦纶）的原料。工业上可以由环己酮肟重排（环己酮肟由苯酚经环己醇、环己酮而得）制得。



己内酰胺在 200～300℃及微量水（活化剂）或钠、有机酸、碱催化引发下发生开环聚合反应而生成聚己内酰胺。



尼龙-6(聚己内酰胺)

13.11.5 蜡和油脂

蜡和油脂广泛存在于动植物中，它们都是直链高级羧酸所成的酯。

(1) 蜡　蜡的主要成分一般是含有偶数碳原子的高级脂肪酸和高级一元醇所组成的酯。此外，还含有游离的高级羧酸、醇及烃类。例如，蜂蜡（蜜蜡）的主要成分是十六酸三十醇酯（棕榈酸蜂花酯）$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$；鲸蜡的主要成分是十六酸十六醇酯（棕榈酸鲸蜡酯）$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$；白蜡（虫蜡）又名中国蜡，为我国四川特产，主要成分是二十六酸二十六醇酯（蜡酸蜡酯）$C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$。

蜡水解可得到相应的醇和酸。工业上蜡用于制造蜡烛、香脂、软膏等。

(2) 油脂

(A) 组成和结构　油脂的主要成分一般是含偶数碳原子的高级脂肪酸的甘油酯。习惯上把常温为液态的叫做油，固态或半固态的叫做脂。油的主要成分是高级不饱和脂肪酸的甘油酯。脂的主要成分是高级饱和脂肪酸的甘油酯。它们的结构可表示如下（见表 13-5）：

表 13-5　一些油脂的组成及皂化值、碘值

分类	油脂名称	皂化值	碘值	脂肪酸的组成/%						其他组分
				十四酸（肉豆蔻酸）	十六酸（软脂酸）	十八酸（硬脂酸）	十六碳-9-烯酸（棕榈油酸）	顺十八碳-9-烯酸（油酸）	十八碳-9,12-二烯酸（亚油酸）	
脂肪	椰子油	250～260	8～10	17～20	4～10	1～5		2～10	0～2	(1)
	棕榈油	196～210	48～58	1～3	34～43	3～6		38～40	5～11	
	奶油	216～235	26～45	7～9	23～26	10～13	5	30～40	4～5	(2)
	猪油	193～200	46～66	1～2	28～30	12～18	1～3	41～48	6～7	(3)
	牛油	190～200	31～47	2～3	24～32	14～32	1～3	35～48	2～4	
不干性油	蓖麻油	176～187	81～90		0～1			0～9	3～4	(4)
	橄榄油	185～200	74～94	0～1	5～15	1～4	0～1	69～84	4～12	
	花生油	185～195	83～93		6～9	2～6	0～1	50～70	13～26	(5)
半干性油	棉子油	191～196	103～115	0～2	19～24	1～2	0～2	23～33	40～48	
	鲸脂油	188～194	110～150	4～6	11～18	2～4	13～18	33～38		(6)
干性油	大豆油	189～194	124～136	0～1	6～10	2～4		21～29	50～59	(7)
	亚麻油	189～196	170～204		4～7	2～5		9～38	3～43	(8)
	桐油	189～195	160～170					4～16	0～1	(9)

(1)5%～10%辛酸；5%～11%癸酸；45%～51%十二酸。

(2)3%～4%丁酸；1%～2%己酸；1%辛酸；
2%～3%癸酸；2%～3%十二酸。

(3)2%C_{20}～C_{22}不饱和脂肪酸。

(4)80%～92%蓖麻醇酸。

(5)2%～5%二十酸（花生酸）；1%～5%二十四酸。

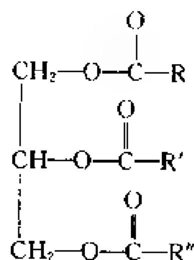
(6)11%～20%C_{20}及 6%～11%C_{22}不饱和酸。

(7)4%～8%亚麻酸。

(8)25%～58%亚麻酸。

(9)4%～5%饱和酸；74%～91%桐酸

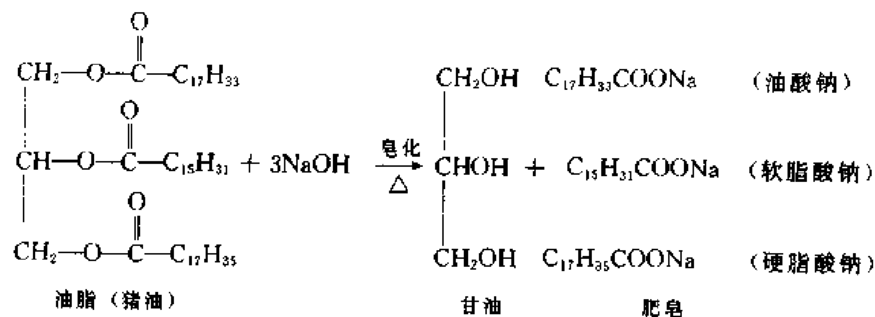

$CH_3(CH_2)_3(CH{=}CH)_2—(CH_2)_7COOH$。



R，R′，R″可以相同也可以不同，可以是饱和的也可以是不饱和的

(B) 油脂的性质

(a) 皂化　在酸、碱或酵素的催化下，油脂水解可得到甘油和羧酸（或羧酸盐）。油脂进行碱性水解时，所生成的高级脂肪酸盐就是肥皂。因此，酯的碱性水解叫做皂化。例如：



由于各种油脂含有不同的甘油酯，所以各种油脂的平均相对分子质量是不同的，平均相对分子质量愈大，单位质量油脂中含甘油酯的物质的量（单位：mol）愈小，皂化时所需碱量也小。工业上把一克油脂皂化时所需的氢氧化钾的质量（单位：mg）叫做皂化值。由此可估计油脂的平均相对分子质量，皂化值愈大，表示油脂的相对分子质量越低（见表 13-5）。

(b) 加成反应　油(含有较多不饱和酸)的催化加氢(一般在 200℃、0.1～0.3MPa、Ni 催化下进行)叫做"油的氢化"或"油的硬化"，因为所得产品是固体的较硬的酯，所以叫"硬化油"。工业上硬化油有广泛用途。油脂的不饱和程度常用"碘值"来表示。100 克油脂与碘加成所需碘的质量(单位:g)叫做碘值[①]。碘值愈大，表示油脂的不饱和程度愈大，油的干性也愈大(见表 13-5)。

(c) 氧化和聚合反应　由于油脂中含有不饱和酸，在空气及细菌作用下，易酸败变质。含有共轭双键的油类，易发生聚合反应，生成复杂的聚合物。例如桐油在空气中可干化成膜，可能是一系列氧化聚合的结果。

(d) 酸值　油脂中的游离脂肪酸含量，可用 KOH 中和来测定。中和一克油脂所需的氢氧化钾的质量（单位：mg）称为酸值。酸值是油脂中游离脂肪酸的量度标准。

(C) 油脂的用途　油脂用途很广，为食物中的三大营养物（油脂、蛋白质、碳水化合物）之一，也是工业重要原料。

13.12　碳酸衍生物

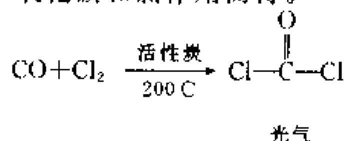
碳酸可看作是羟基甲酸或共用一个羰基的二元羧酸。



碳酸分子中的一个或二个羟基被其他基团取代后的生成物叫做碳酸衍生物。酸性的碳酸衍生物（$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Y$，$Y=X、OR、NH_2$）都不稳定，重要的碳酸衍生物如光气（$Cl-CO-Cl$）和脲（$H_2N-CO-NH_2$）都是碳酸的二元取代物。由于碳酸不稳定，不以游离状态存在，所以碳酸衍生物不是由碳酸直接制备。

13.12.1　碳酰氯

碳酰氯俗称光气，最初是由一氧化碳和氯在日光照射下得到的。目前工业上是用活性炭作催化剂，在 200℃时使等体积的一氧化碳和氯作用而得。



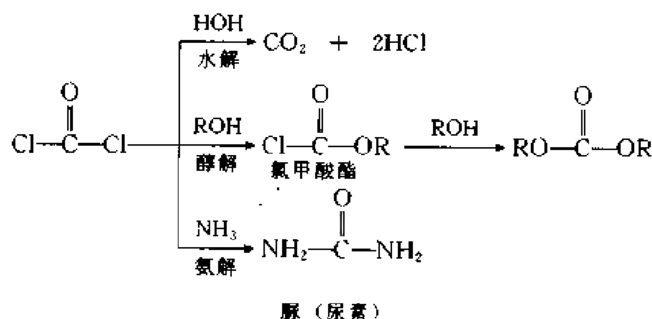
$$CO+Cl_2 \xrightarrow[200℃]{活性炭} Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$$

光气

---

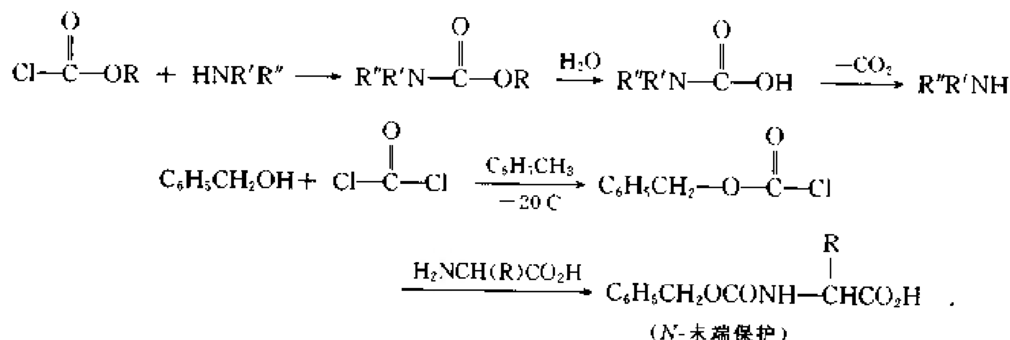
① 因为碘和碳碳双键一般不能形成稳定的加成产物，所以实际测定"碘值"所用的试剂为氯化碘或溴化碘的醋酸溶液，再经换算为碘加成的质量(单位:g)。

光气是一种极毒带甜味的无色气体，有腐草臭，熔点－118℃，沸点8.2℃，微量吸入也危险，有累积中毒作用，第一次世界大战时曾被用作军用毒气。它具有酰氯的一般特性，可水解生成CO_2和HCl，醇解生成碳酸酯，氨解生成尿素。它是有机合成上的一种重要原料，可用来生产染料、安眠药、泡沫塑料和聚碳酸酯塑料等。



脲（尿素）

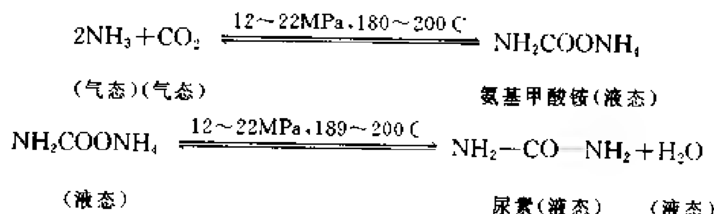
氯甲酸酯具有酰氯的特性。它分子中的甲酸酯基（—C(=O)—OR）可以引入醇、酚或胺分子中的氧原子或氮原子上，作为“保护基”，在进行其他反应时可以保护羟基或氨基不受影响。待反应完成后可以再水解仍恢复为原来的羟基或氨基。例如：



（N-末端保护）

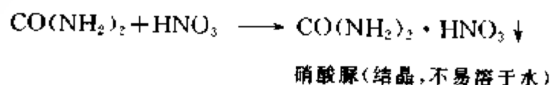
13.12.2　碳酰胺

碳酰胺俗称尿素或脲。尿是人或哺乳动物体内蛋白质分解代谢的排泄物。尿素存在于尿中，成人每天排出约30g。工业上以二氧化碳和过量氨在加压加热下直接作用大规模生产尿素。反应分两步进行：第一步，氨与二氧化碳生成氨基甲酸铵；第二步，氨基甲酸铵脱水生成尿素。反应式如下：

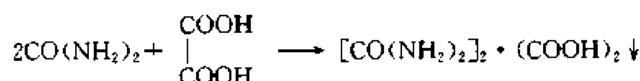


脲为菱形或针状晶体，熔点132.4℃，易溶于水及醇，不溶于醚。脲具有酰胺的一般化学性质，但由于两个氨基同时连接在同一个羰基上，因此具有其特有的性质。

(1) 成盐　脲呈极弱碱性，不能使石蕊试纸变色，只能与1mol的强酸形成盐。例如：

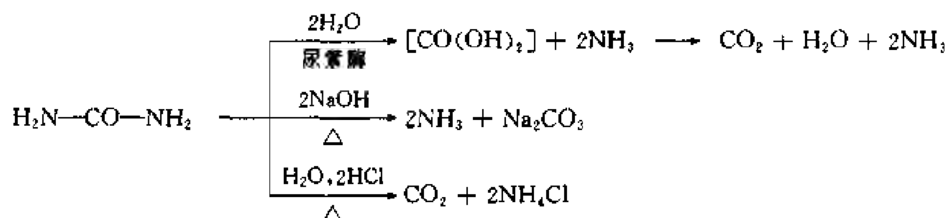


硝酸脲（结晶，不易溶于水）



草酸脲(结晶,不易溶于水)

(2) 水解 脲在酸、碱或尿素酶的存在下，可水解生成氨（或铵盐），故可用来作为氮肥

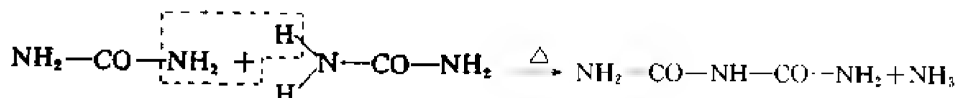


(3) 与亚硝酸作用 脲与亚硝酸作用生成二氧化碳和氮。



这个反应常被用来除去某些反应中残留的过量亚硝酸（见16.2）。

(4) 加热反应 将固体脲慢慢加热到它的熔点（190℃）左右，两分子脲就脱去一分子氨，生成缩二脲。



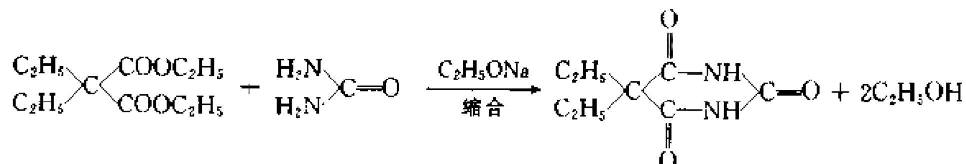
缩二脲（无色针状结晶难溶于水）

缩二脲以及分子中含有两个以上的 —CO—NH—基的有机化合物，都能和硫酸铜的碱溶液生成紫色，这个颜色反应叫做缩二脲反应，常用于有机分析鉴定。

(5) 酰基化 脲与酰氯、酸酐或酯作用可生成相应的酰脲。例如，脲与乙酐作用可生成乙酰脲或二乙酰脲。



尿素不但作为氮肥，而且在化学工业上也是一个重要的合成原料，例如它和甲醛可合成脲甲醛树脂。它也可合成某些药物，如在乙醇钠作用下，脲与丙二酸酯或其衍生物作用，可生成环状的丙二酰脲。它的亚甲基上两个氢原子被烃基取代的衍生物是一类镇静安眠药物。例如：



脲的饱和甲醇溶液与C_6以上的直链化合物（烷烃、醇、醚等）混合时，可形成固体结晶。脲分子把这些（C_6的）直链化合物包围在脲的六角形桶状结晶晶格之中，这种结晶的分子化合物称为包含化合物。碳数少于六个的不能形成结晶。含有支链或环状的化合物，由于体积较大，不能容纳在桶状孔道（直径0.53nm）之中，也不能形成结晶。将结晶加热到脲熔融或用水处理，

则晶格破坏，不溶于水的直链分子就可分离出来，利用这一性质，可从汽油中分离出直链烃以提高汽油的质量。

(孔通直径0.53nm)

脲形成的六角形桶状晶格

13.12.3 硫脲

硫脲可看作是脲分子中的氧原子被硫原子取代所生成的化合物。它可由硫氰酸铵加热制得，为白色菱形结晶，熔点180℃，能溶于水，呈中性。

$$NH_4SCN \xrightleftharpoons{170\sim180℃} [NH_3+S{=}C{=}NH] \rightleftharpoons H_2N{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NH_2$$

硫脲

硫脲可发生互变异构成为烯醇式的异硫脲，化学性质较为活泼。

$$H_2N{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}NH_2 \rightleftharpoons H_2N{-}\overset{\overset{SH}{|}}{C}{=}NH$$

异硫脲

硫脲性质与脲相似，在酸、碱存在下，容易发生水解：

$$H_2N{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NH_2 + 2H_2O \xrightarrow[\triangle]{H^+或OH^-} CO_2+2NH_3+H_2S$$

硫脲是一个重要的化工原料，可用来生产磺胺噻唑、甲基硫氧嘧啶等药物。

13.12.4 胍

胍可看作是脲分子中的氧原子被亚氨基（=NH）取代所成的化合物。它可由氨基腈与氨加成而得。

$$H_2N{-}C{\equiv}N+HNH_2 \xrightarrow{\triangle} H_2N{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2$$

氨基腈　　　　胍

胍为无色结晶，熔点50℃，吸湿性很强，易溶于水。它是一个有机强碱，能吸收空气中二氧化碳生成碳酸盐。

$$2H_2N{-}\overset{\overset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow (H_2N{-}\overset{\overset{NH}{|}}{C}{-}NH_2)_2\cdot H_2CO_3$$

胍的许多衍生物都是重要的药物。

习　题

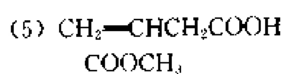
1. 用系统命名法命名下列化合物：

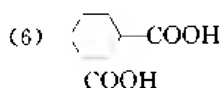
(1) $CH_3(CH_2)_4COOH$

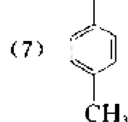
(2) $CH_3CH(CH_3){-}C(CH_3)_2COOH$

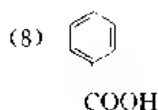
(3) $CH_3CHClCOOH$

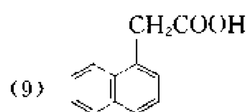
(4) 2-萘基—COOH（萘环结构式）

(5) 

(6) 

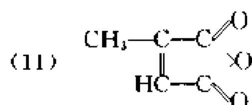
(7) 

(8) 

(9) 

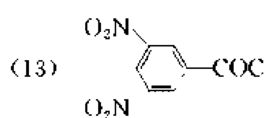
(10) 

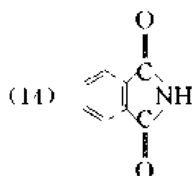
$(CH_3CO)_2O$

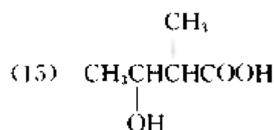
(11) 

(12) 

$HCON(CH_3)_2$

(13) 

(14) 

(15) 

(16) 

2. 写出下列化合物的构造式：

(1) 草酸　　(2) 马来酸

(3) 肉桂酸　　(4) 硬脂酸

(5) α-甲基丙烯酸甲酯　　(6) 邻苯二甲酸酐

(7) 乙酰苯胺　　(8) 过氧化苯甲酰

(9) ε-己内酰胺　　(10) 氨基甲酸乙酯

(11) 丙二酰脲　　(12) 胍

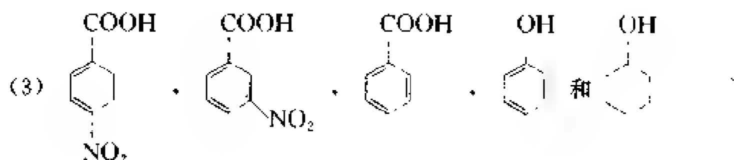
(13) 聚马来酸酐　　(14) 聚乙酸乙烯酯

3. 写出分子式为 $C_5H_6O_4$ 的不饱和二元羧酸的所有异构体（包括顺反异构）的结构式，并指出哪些容易生成酐。

4. 比较下列各组化合物的酸性强弱：

(1) 醋酸，丙二酸，草酸，苯酚和甲酸

(2) C_6H_5OH，CH_3COOH，F_3CCOOH，$ClCH_2COOH$ 和 C_2H_5OH

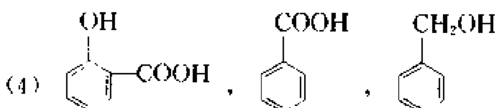
(3) 

5. 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) 乙醇，乙醛，乙酸

(2) 甲酸，乙酸，丙二酸

(3) 草酸，马来酸，丁二酸

(4) 

(5) 乙酰氯，乙酸酐，氯乙烷

6. 写出异丁酸和下列试剂作用的主要产物。

(1) Br_2/P　　(2) $LiAlH_4/H_2O$

(3) $SOCl_2$　　(4) $(CH_3CO)_2O/\triangle$

(5) PBr_3　　(6) C_2H_5OH/H_2SO_4

(7) $NH_3/\triangle$

7. 分离下列混合物：

$CH_3CH_2COCH_2CH_3$，$CH_3(CH_2)_2CHO$，$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 及 $CH_3CH_2CH_2COOH$

8. 写出下列各化合物加热后生成的主要产物：

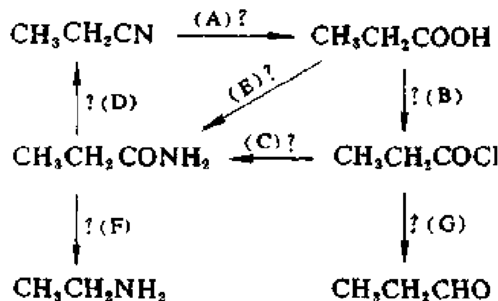
(1) α-甲基-α-羟基丙酸　　(2) β-羟基丁酸

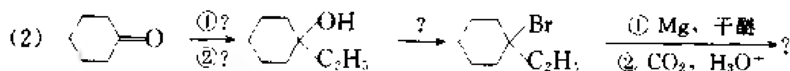
(3) β-甲基-γ-羟基戊酸　　(4) δ-羟基戊酸

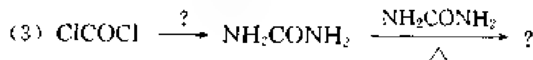
(5) 乙二酸

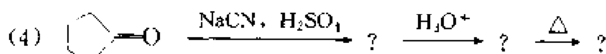
9. 完成下列各反应式（写出主要产物或主要试剂）：

(1)

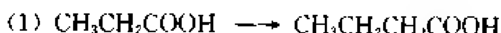


(2) 

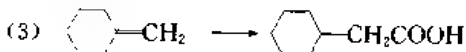
(3) 

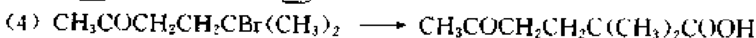
(4) 

10. 完成下列转变。

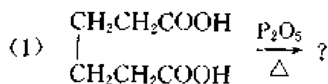
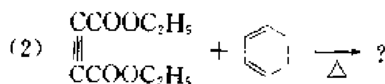
(1) 

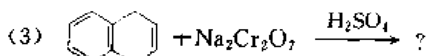
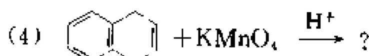
(2) 

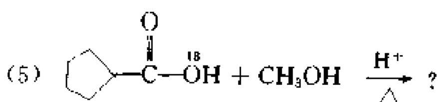
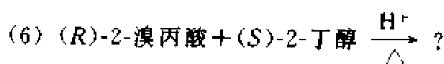
(3) 

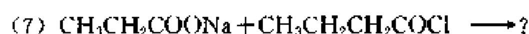
(4) 

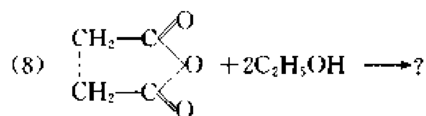
11. 试写出下列反应的主要产物：

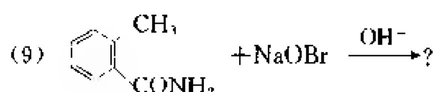
(1) 　　(2) 

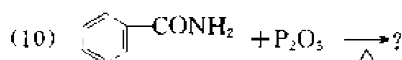
(3) 　　(4) 

(5) 　　(6) 

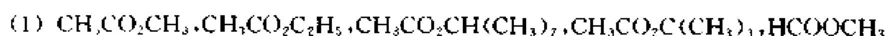

(7) $CH_3CH_2COONa + CH_3CH_2CH_2COCl \longrightarrow ?$

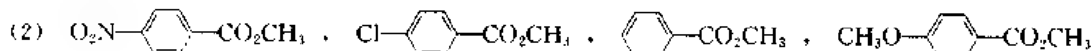

(8) 丁二酸酐 $+ 2C_2H_5OH \longrightarrow ?$


(9) 邻甲基苯甲酰胺 $+ NaOBr \xrightarrow{OH^-} ?$

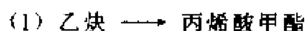

(10) 苯甲酰胺 $+ P_2O_5 \xrightarrow{\triangle} ?$

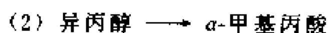
12. 预测下列化合物在碱性条件下水解反应的速率次序。


(1) $CH_3CO_2CH_3$, $CH_3CO_2C_2H_5$, $CH_3CO_2CH(CH_3)_2$, $CH_3CO_2C(CH_3)_3$, $HCOOCH_3$

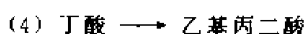

(2) 对硝基苯甲酸甲酯（$O_2N-C_6H_4-CO_2CH_3$），对氯苯甲酸甲酯（$Cl-C_6H_4-CO_2CH_3$），苯甲酸甲酯（$C_6H_5-CO_2CH_3$），对甲氧基苯甲酸甲酯（$CH_3O-C_6H_4-CO_2CH_3$）

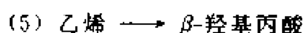
13. 由指定原料合成下列化合物（无机试剂可任选）。


(1) 乙炔 ⟶ 丙烯酸甲酯


(2) 异丙醇 ⟶ α-甲基丙酸

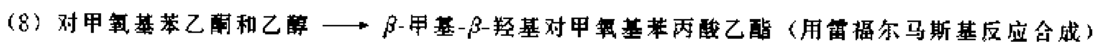

(3) 甲苯 ⟶ 苯乙酸（用两种方法合成）

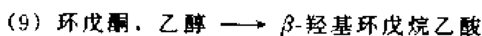

(4) 丁酸 ⟶ 乙基丙二酸


(5) 乙烯 ⟶ β-羟基丙酸


(6) 对甲氧基苯甲醛 ⟶ α-羟基对甲氧基苯乙酸


(7) 乙烯 ⟶ α-甲基-β-羟基戊酸（用雷福尔马斯基反应合成）

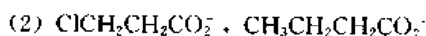

(8) 对甲氧基苯乙酮和乙醇 ⟶ β-甲基-β-羟基对甲氧基苯丙酸乙酯（用雷福尔马斯基反应合成）


(9) 环戊酮，乙醇 ⟶ β-羟基环戊烷乙酸

14. 在3-氯己二酸分子中所含的两个羧基中，哪个酸性强？

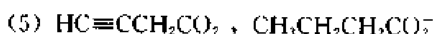
15. 下列各组物质中，何者碱性较强？试简要说明之。


(1) $CH_3CH_2O^-$，$CH_3CO_2^-$


(2) $ClCH_2CH_2CO_2^-$，$CH_3CH_2CH_2CO_2^-$


(3) $ClCH_2CH_2CO_2^-$，$CH_3CHClCO_2^-$


(4) $FCH_2CO_2^-$，$F_2CHCO_2^-$


(5) $HC\equiv CCH_2CO_2^-$，$CH_3CH_2CH_2CO_2^-$

16. 水解10kg皂化值为183.5的油脂，问需要多少公斤氢氧化钾？

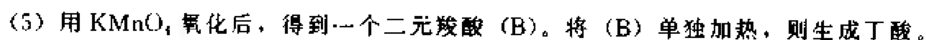
17. 某一化合物（A）的分子式为$C_7H_{12}O_4$，已知其为羧酸，依次与下列试剂作用：


(1) $SOCl_2$；


(2) C_2H_5OH；


(3) 催化加氢（高温）；


(4) 与浓硫酸加热；


(5) 用$KMnO_4$氧化后，得到一个二元羧酸（B）。将（B）单独加热，则生成丁酸。

试推测（A）的结构，并写出各步反应式。

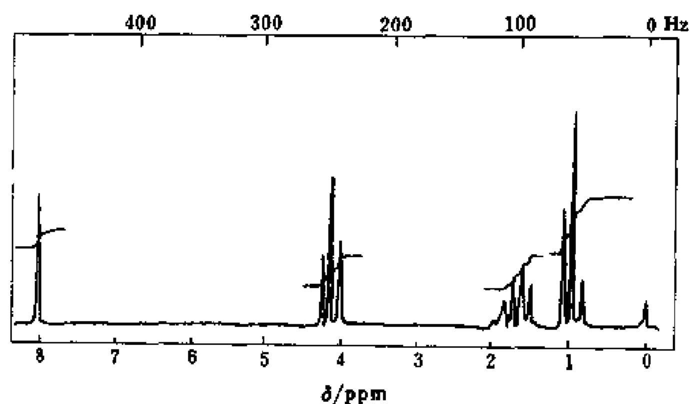
18. 化合物(A)的分子式为$C_4H_6O_2$，它不溶于NaOH溶液，和Na_2CO_3没有作用，可使Br_2水褪色。它有类似乙酸乙酯的香味。(A)和NaOH溶液共热后变成CH_3CO_2Na和CH_3CHO。另一化合物(B)的分子式与(A)相同。它和(A)一样，不溶于NaOH，和Na_2CO_3没有作用，可使Br_2水褪色，香味和(A)类似。但(B)和NaOH水溶液共热后生成(A)、醇和一个羧酸钠盐，这钠盐用H_2SO_4中和后蒸馏出的有机物可使Br_2水褪色。问(A)和

(B)各为何物？

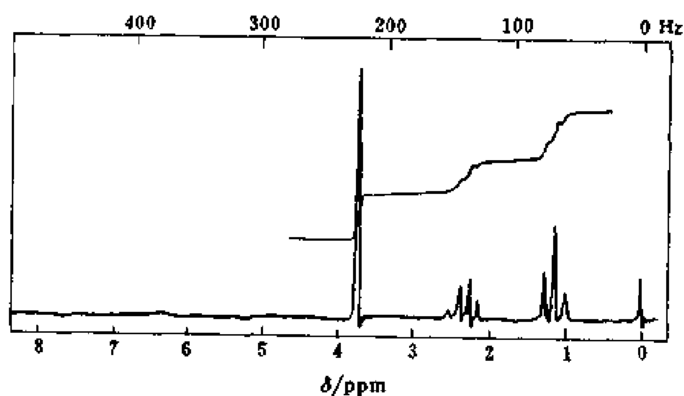
19. 化合物(A)的分子式为$C_5H_6O_3$。它能与乙醇作用得到两个互为异构体的化合物(B)和(C)。(B)和(C)分别与亚硫酰氯作用后再加入乙醇，则两者都生成同一化合物(D)。试推测(A)、(B)、(C)和(D)的结构。

20. 写出与下列核磁共振谱相符的化合物的构造式。

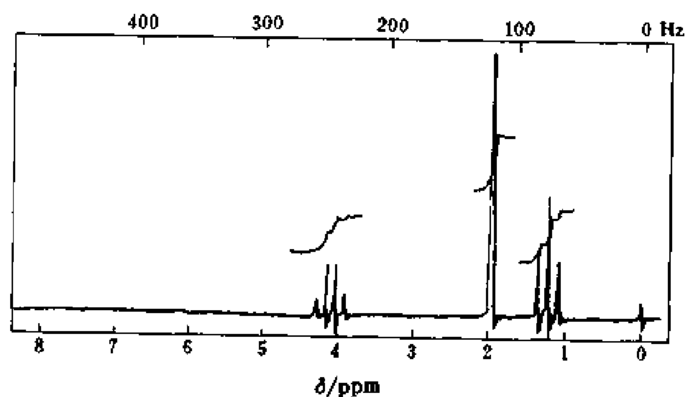
(1) 分子式为$C_4H_8O_2$：



(2) 分子式为$C_4H_8O_2$：



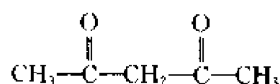
(3) 分子式为$C_4H_8O_2$：



第十四章　β-二羰基化合物

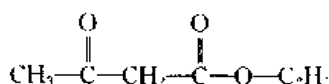
在醛酮和羧酸及其衍生物两章的讨论中，我们已经了解了羰基官能团的基本性质，即醛酮羰基的亲核加成，以及亲核试剂进攻羧酸衍生物的羰基（经加成-消除）发生的亲核取代反应。

分子中含有两个羰基官能团的化合物，统称为二羰基化合物。其中两个羰基为一个亚甲基相间隔的化合物，叫做β-二羰基化合物。例如：



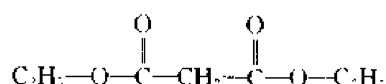
乙酰丙酮

（2,4-戊二酮）



乙酰乙酸乙酯

（β-丁酮酸酯）



丙二酸二乙酯

由于它们的亚甲基对于两个羰基来说，都是α位置，在两个羰基的共同影响下，这个碳上的α氢原子显得特别活泼，因此β-二羰基化合物也常叫做含有活泼亚甲基的化合物。β-二羰基化合物因具有自己独特的反应，而在有机合成上有着多方面的应用。

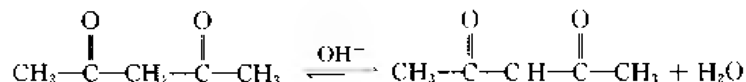
14.1　β-二羰基化合物的酸性和烯醇负离子的稳定性

由于β-二羰基化合物中的亚甲基同时受到两个羰基的影响，使α氢原子有较强的酸性。例如，简单的羰基化合物如丙酮的 pK_a 为 20，而β-二羰基化合物的 pK_a 在 9 到 13 之间，远比醇、水的酸性强（见表 14-1）。

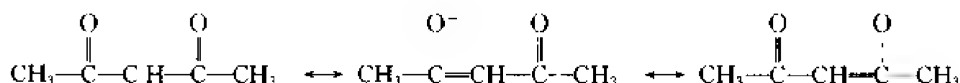
表 14-1　羰基化合物的 pK_a 值

构造式	名称	pK_a
一般羰基化合物		
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$	乙酸乙酯	25
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	丙酮	20
β-二羰基化合物		
$C_2H_5O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$	丙二酸二乙酯	13
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$	乙酰乙酸乙酯（β-丁酮酸酯）	11
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	2,4-戊二酮（乙酰丙酮）	9

β-二羰基化合物的酸性所以比一般羰基化合物强得多，是由于它们能发生互变异构而生成稳定的烯醇式结构所致。可以用2,4-戊二酮为例来说明。它在碱的作用下生成的负离子如下式所示：



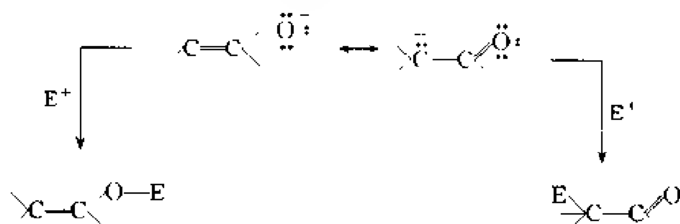
但这种负离子并不是单纯的如上式所示的酮式结构，它的负电荷实际扩展为两个羰基间的离域，这种离域作用比单羰基的离域作用要强得多。可以用下列共振结构式的叠加来表示：



从上式中可以看出，由β-二羰基化合物得到的负离子的结构，由于有烯醇式结构的存在，所以一般称之为烯醇负离子。但由于亚甲基碳原子上也带有负电荷，且反应往往发生在此碳原子上，所以这种负离子也常称之为碳负离子。

14.2 β-二羰基化合物碳负离子的反应

由共振结构式可以看出，碳负离子都具有带部分负电荷的碳原子或氧原子，都具有亲核性能，因此在碳原子和氧原子上都有可能发生亲核反应，如下列简式所示：



但反应主要发生在亲核的碳原子上，所以在一般情况下得到的主要是碳原子上的烷基化或酰基化产物，也有少量氧原子上的烷基化或酰基化产物生成。

常见的β-二羰基化合物碳负离子的反应有下列几种：

(1) 碳负离子和卤烷的反应，即羰基α碳原子的烷基化或烃基化反应（见14.3）。

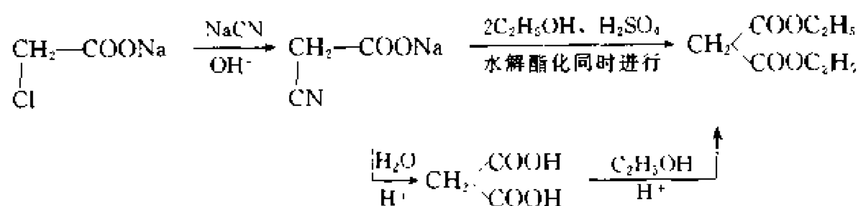
(2) 碳负离子和羰基化合物的反应，也常称为羰基化合物和β-二羰基化合物的缩合反应（见14.4）。当与酰卤或酸酐作用时可得酰基化产物（见14.5）。

(3) 碳负离子和α,β-不饱和羰基化合物的共轭加成反应或1,4-加成反应（见14.6）。

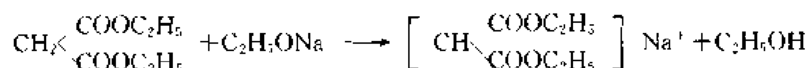
通过这些反应，都形成了新的碳碳键。它们在有机合成中都是很重要的反应，有着非常广泛的应用。

14.3 丙二酸酯在有机合成上的应用

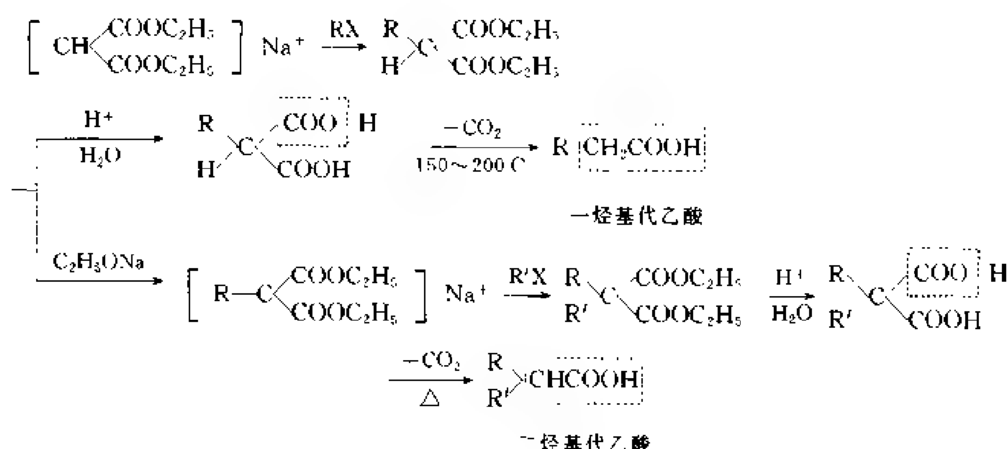
丙二酸二乙酯可以从氯乙酸的钠盐制备。它是具有香味的无色液体，在有机合成上应用很广。



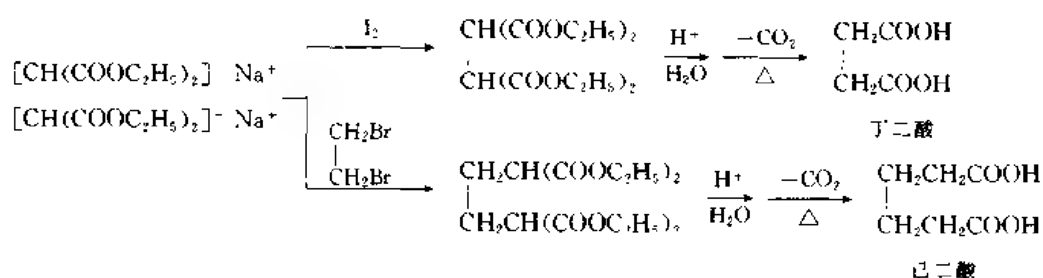
丙二酸二乙酯分子中α-亚甲基上的氢原子非常活泼，能与醇钠作用形成钠盐。



生成的碳负离子是一个强亲核试剂，与卤烃反应时，可发生亲核取代而生成一烃基取代的丙二酸酯。如重复上述反应，可生成二烃基取代的丙二酸酯。如果用两摩尔的乙醇钠和两摩尔的卤烃，也可以一次导入两个烃基。水解后就得到相应的烃基取代的丙二酸。它在加热下即脱羧生成相应的烃基取代乙酸。



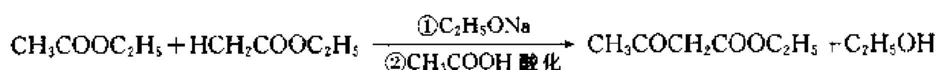
利用丙二酸酯的α碳上的烷基化反应是制备α-烃基取代乙酸最有效的方法。丙二酸酯也可用来合成二元羧酸。例如：



丙二酸酯在有机合成上用途很广。利用丙二酸酯为原料的合成方法，常称为丙二酸酯合成法。

14.4 克莱森(酯)缩合反应——乙酰乙酸乙酯的合成

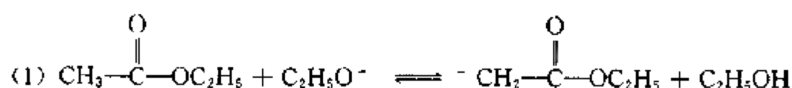
两分子乙酸乙酯在乙醇钠作用下，发生缩合反应，脱去一分子乙醇，生成乙酰乙酸乙酯(又名β-丁酮酸酯)。它是个β-二羰基化合物，又可以看作是乙酸乙酯的乙酰化产物。

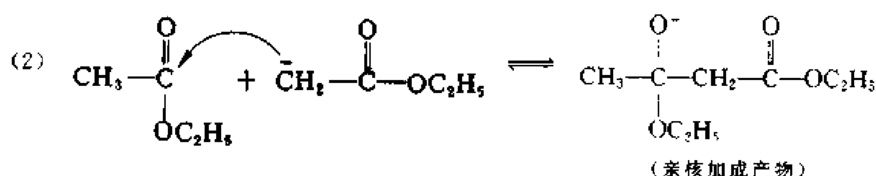


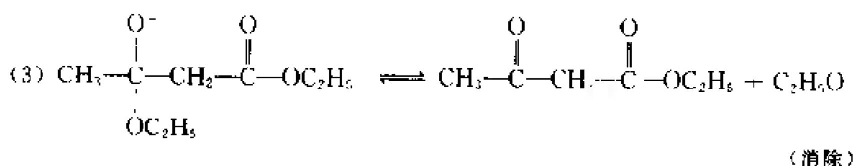
这反应是克莱森（L. Claisen）提出的，叫做克莱森（酯）缩合反应。

凡是 α 碳上有氢原子的酯，在乙醇钠或其他碱性催化剂（如氨基钠）存在下，都能进行克莱森（酯）缩合反应。

这个反应是乙酸乙酯碳负离子对另一酯分子羰基的亲核加成-消除的结果。也就是首先由乙醇钠的负离子与乙酸乙酯的 α 氢原子作用，夺取酯分子中一个 α 氢原子，生成碳负离子。然后由所生成的碳负离子再和另外一分子乙酸乙酯的羰基发生亲核加成，所形成的中间产物再消除一个乙氧基负离子（$C_2H_5O^-$）而生成取代产物 β-丁酮酸酯。



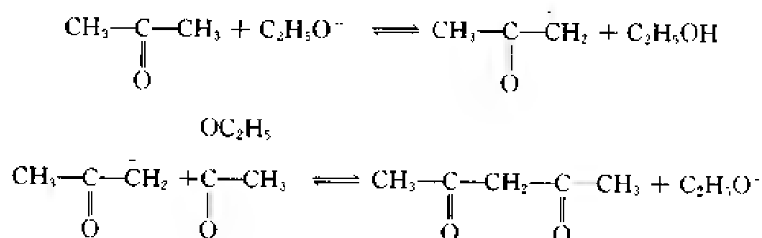




由于 β-丁酮酸酯中亚甲基（$-CH_2-$）上的氢原子在酮基和酯基的影响下，酸性较强（$pK_a=11$），在乙醇钠中，实际得到的不是游离的 β-丁酮酸酯，而是它的钠盐，产物还须用乙酸酸化后才能得到 β-丁酮酸酯。

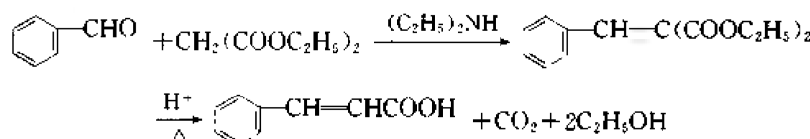
克莱森（酯）缩合反应的总结果是一个碳负离子的酰基化，生成了一个 β-二羰基化合物，因此这是个合成 β-二羰基化合物的方法。

在有机合成中，由于酮与酯在乙醇钠的作用下，也可发生类似于克莱森（酯）缩合的反应，因此常利用丙酮或其他甲基酮和酯缩合来合成 β-二酮。在酯和酮共存的情况下，由于酮的酸性一般大于酯，因此在乙醇钠的作用下，酮更易生成碳负离子。



应该指出的是，在醛酮章已讨论过的羟醛缩合反应［见12.4.2（2）］也首先是一分子羰基化合物（醛）的碳负离子对另一分子醛羰基的亲核加成反应，只是最后生成的是 α,β-不饱和醛，所以羟醛缩合不是 β-二羰基化合物的合成方法。

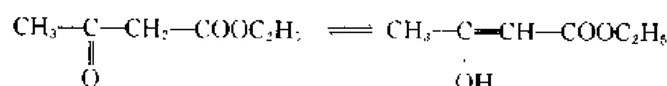
克诺文格尔缩合反应　醛、酮还可以和β-二羰基化合物，一般是丙二酸或丙二酸酯衍生物，在弱碱（一般是氨或胺）作用下发生缩合反应，叫做克诺文格尔缩合反应。这也是个和羟酮缩合反应相类似的反应，但最后得到的是α,β-不饱和酸。反应如下式所示：



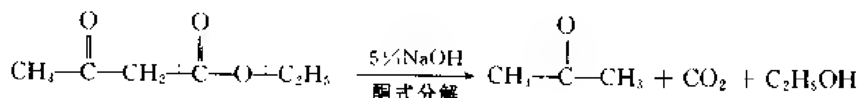
反应显然也是在碱作用下首先生成丙二酸酯的碳负离子，然后与羰基化合物（在此是苯甲醛）发生羰基碳上的亲核加成-消除反应。

14.5　乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用

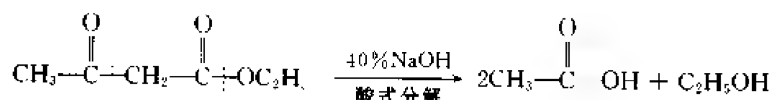
乙酰乙酸乙酯是无色有水果香味的液体，沸点180.4℃。它实则是酮式和烯醇式两种结构以动态平衡而同时存在的互变异构体，酮式约含92.5%，烯醇式约为7.5%。在水中的溶解度不大，可溶于各种有机溶剂。在不同溶剂和不同的温度、浓度等条件下，酮式和烯醇式的含量也有变化。



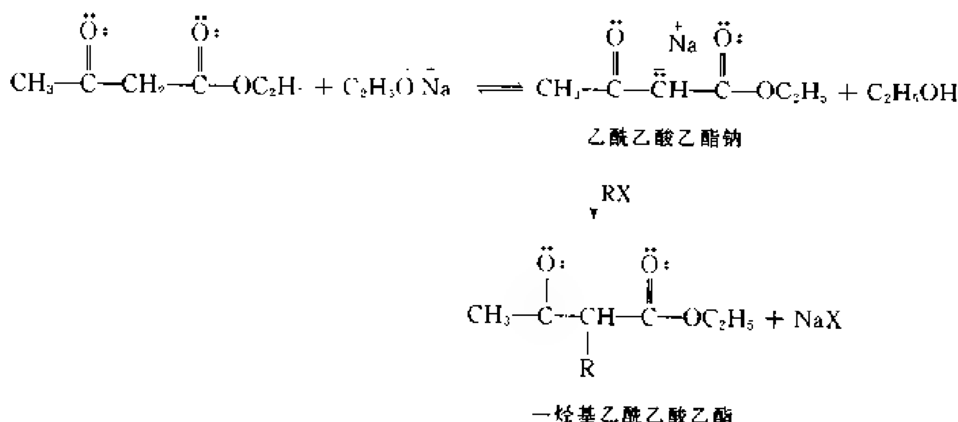
乙酰乙酸乙酯在稀碱(5%NaOH)或稀酸中加热，可以分解脱羧而生成丙酮，叫做酮式分解。



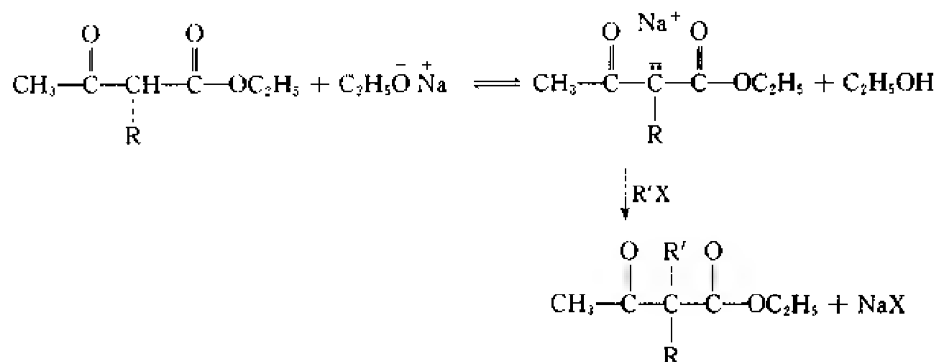
乙酰乙酸乙酯在浓碱（40%NaOH）中加热，则α和β的C—C键断裂而生成两分子乙酸，叫做酸式分解。



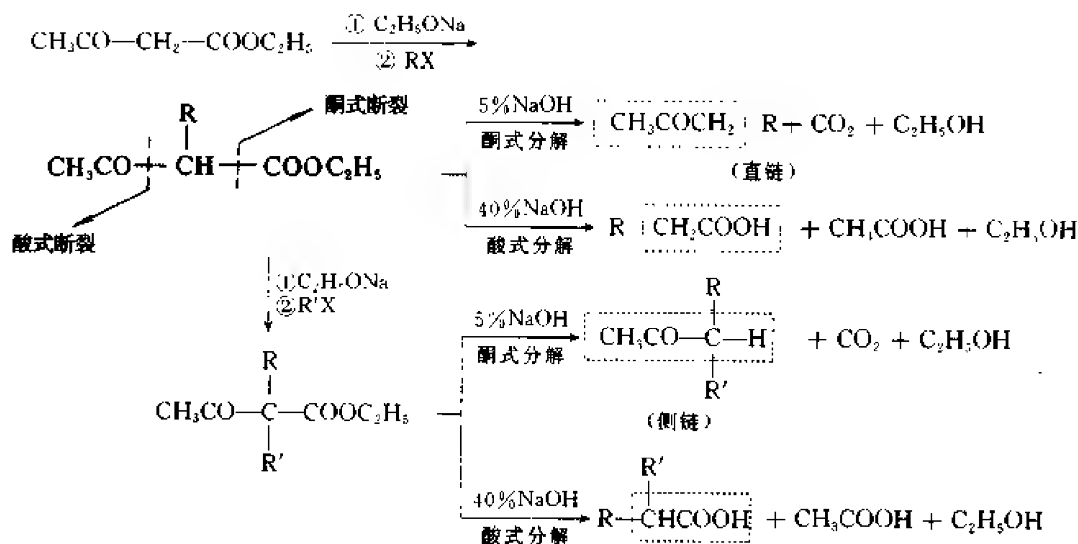
乙酰乙酸乙酯具有活泼的亚甲基，与醇钠等作用时转变为碳负离子，即乙酰乙酸乙酯的钠盐形式。碳负离子再与卤烃亲核取代，即发生α碳原子上的烃基化反应。



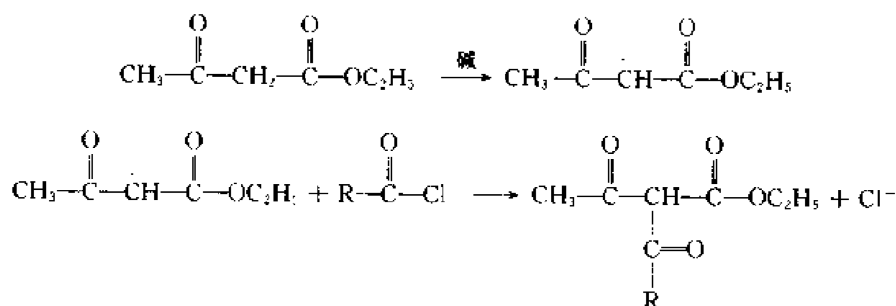
在一烃基乙酰乙酸乙酯分子中还含有一个α H，能再和醇钠、卤烃作用生成二烃基取代物。



得到的α-烃基取代的乙酰乙酸乙酯，再进行酸式分解或酮式分解，就可以制取甲基酮、二酮、一元或二元羧酸。此外，还可用来合成酮酸及其他环状或杂环化合物。例如，合成甲基酮和一元羧酸（合成丙酮和乙酸的同系物）的反应步骤如下：



如果乙酰乙酸乙酯的碳负离子和酰卤或酸酐作用，则不是发生像和卤烃那样的S_N2亲核取代，而是发生了碳负离子在酰卤或酸酐羰基上的亲核加成-消除反应，例如它和酰氯的反应如下式所示，得到的是酰基化产物。

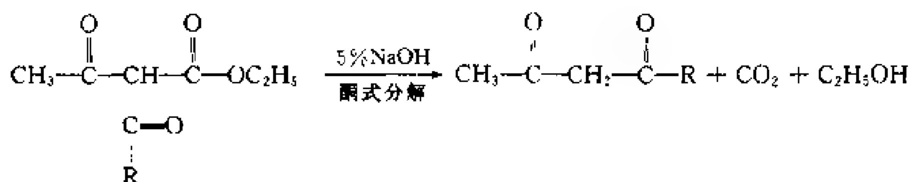


这就是乙酰乙酸乙酯的酰基化反应。

应该指出，由于酰卤或酸酐易于水解和醇解，因此这个反应须避免水和醇的参与，而一般在

非质子性的有机溶剂(例如 DMF、DMSO、苯等)中进行，乙酸钠也须以氢化钠(NaH)来代替。

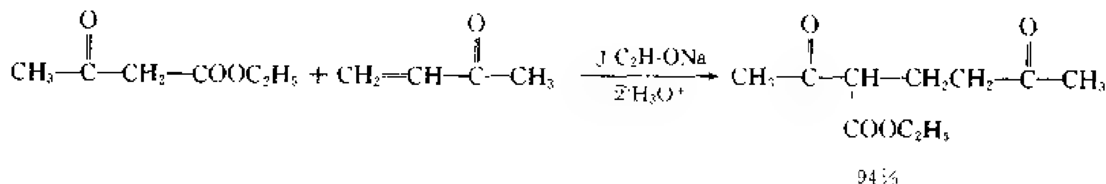
上述得到的酰基化产物，如再经酮式分解就可得到 β-二酮。



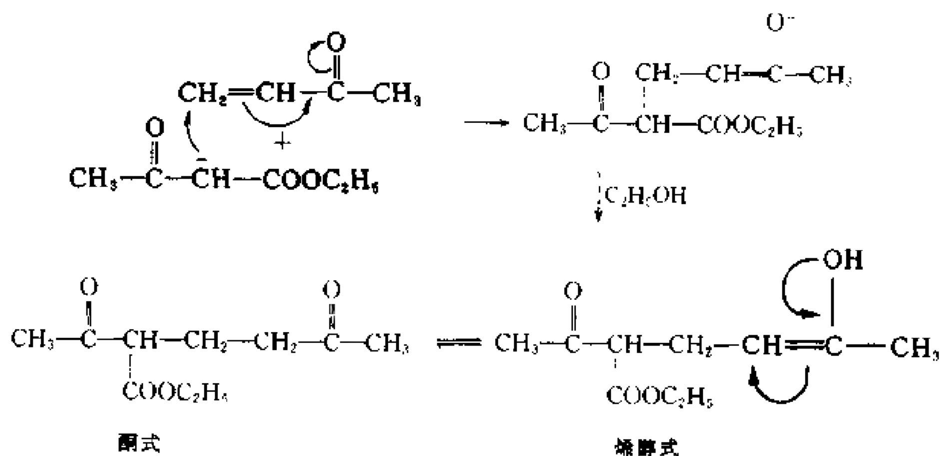
乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用较广。用乙酰乙酸乙酯来合成羧酸时，常有酮式分解的副反应同时发生，使产率降低，故在合成上乙酰乙酸乙酯更多地被利用来合成酮类。

14.6 碳负离子和 α,β-不饱和羰基化合物的共轭加成——麦克尔反应

由 β-二羰基化合物和碱作用生成的稳定的碳负离子，可以和 α,β-不饱和羰基化合物发生加成反应，反应的结果总是碳负离子加到 α,β 不饱和羰基化合物的 β 碳原子上，而 α 碳原子上则加上一个 H 离子。例如：



这样的加成反应又叫做共轭加成或 1,4-加成。因为它的反应历程是 α,β 不饱和羰基化合物的共轭体系中发生了碳负离子对它的 1,4-加成。碳负离子先加在 β 碳原子上（1 位），使 4 位上的氧原子得到更多的负电荷，氢离子就加到 4 位上。但这样得到的烯醇式又转变为更稳定的酮式，使加上去的 H 又转移到了 α 碳原子上，所以最后结果只是碳碳双键上的加成。反应历程可如下式所示：



活泼亚甲基化合物和α,β-不饱和羰基化合物的共轭加成是由麦克尔（A. Michael）首先发现的，因此这种反应又叫做麦克尔反应。由此得到的共轭加成产物，经水解和加热脱羧，最后都得到1,5-二羰基化合物。例如：

$$\text{(3-氧代环己基)}-CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\triangle]{H_3O^+} \text{(3-氧代环己基)}-\overset{4}{C}H\overset{5}{C}OOH$$

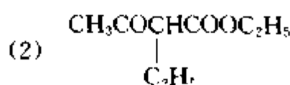
$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}H(CH_2)_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[\triangle]{H_3O^-} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{1}{C}}-\underset{2}{C}H_2\underset{3}{C}H_2\underset{4}{C}H_2-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{5}{C}}-CH_3$$

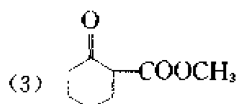
麦克尔反应在有机合成上应用很广，是制取1,5-二羰基化合物最好的方法。各种不同的α,β-不饱和羰基化合物（醛、酮、酯、腈、酰胺，甚至α,β-不饱和的硝基化合物）都可与β-二羰基化合物的烯醇离子进行共轭加成。

习　题

1. 命名下列化合物：

（1） $(CH_3)_2C(COOH)_2$

（2） 

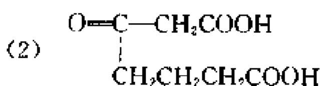
（3） 

（4） 



2. 写出下列化合物加热后生成的主要产物：

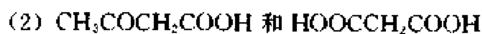
（1） 2-氧代环戊烷甲酸（$\text{环戊酮}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$）

（2） 



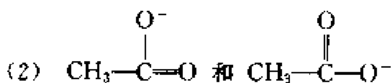
3. 试用化学方法区别下列各组化合物：

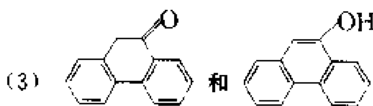
（1） $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$ 和 $CH_3COC(CH_3)(C_2H_5)COOC_2H_5$



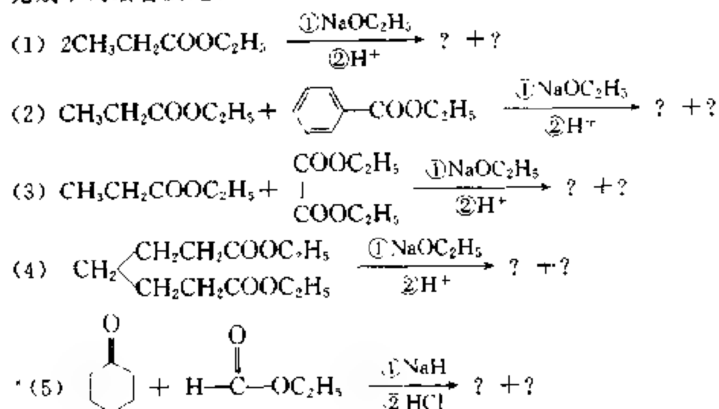
4. 下列各组化合物，哪些是互变异构体，哪些是共振杂化体？

（1） 2-氧代环己烷甲酸乙酯（$\text{环己酮}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$）和 2-羟基环己烯甲酸乙酯（$\text{OH-环己烯}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$）

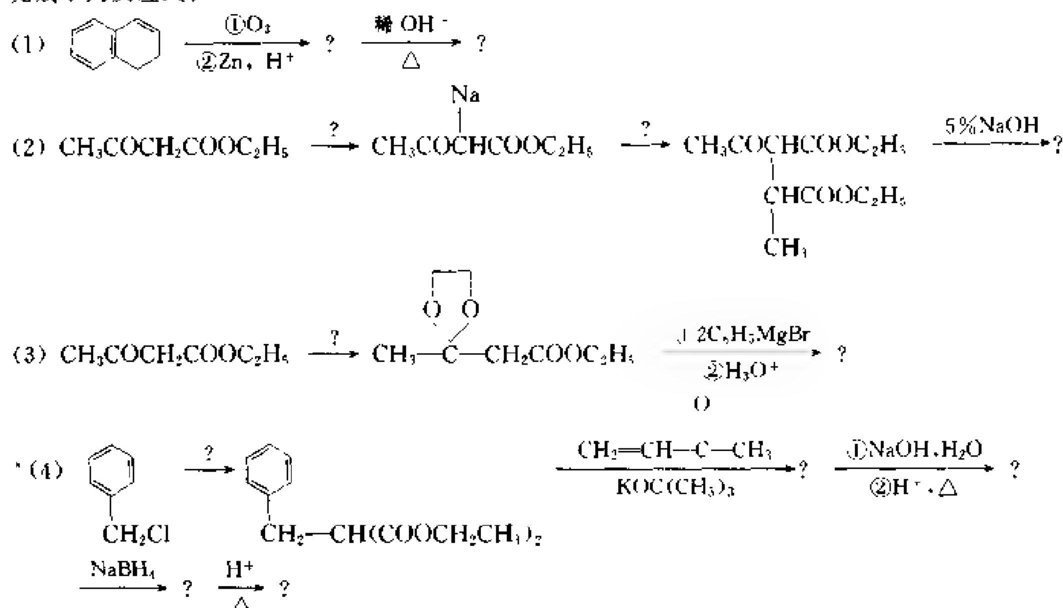




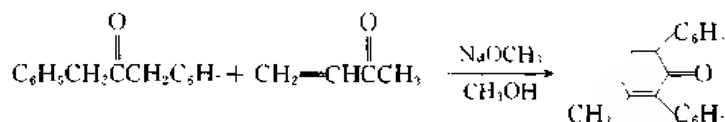
5. 完成下列缩合反应：



6. 完成下列反应式：



*7. 写出下列反应过程：



8. 以甲醇、乙醇为主要原料，用丙二酸酯法合成下列化合物：

(1) α-甲基丁酸 (2) 正己酸

(3) 3-甲基己二酸 (4) 1,4-环己烷二甲酸

(5) 环丙烷甲酸

9. 以甲醇、乙醇及无机试剂为原料，经乙酰乙酸酯合成下列化合物：

(1) 3-乙基-2-戊酮 (2) α-甲基丙酸

(3) γ-戊酮酸 (4) 2,7-辛二酮

(5) 甲基环丁基甲酮

10. 某酮酸经 $NaBH_4$ 还原后，依次用 HBr、Na_2CO_3 和 KCN 处理后生成腈，腈水解得到 α-甲基戊二酸。试推

测此酮酸的结构，并写出各步反应式。

11. 某酯类化合物 A($C_5H_{10}O_2$)，用乙醇钠的乙醇溶液处理，得到另一个酯 B($C_8H_{14}O_3$)。B 能使溴水褪色，将 B 用乙醇钠的乙醇溶液处理后再与碘乙烷反应，又得到另一个酯 C($C_{10}H_{18}O_3$)。C 和溴水在室温下不发生反应，把 C 用稀碱水解后再酸化，加热，即得到一个酮 D($C_7H_{14}O$)。D 不发生碘仿反应，用锌汞齐还原则生成 3-甲基己烷。试推测 A、B、C、D 的结构并写出各步反应式。

第十五章　硝基化合物和胺

本章主要讨论有机含氮化合物——硝基化合物和胺，并简单介绍腈和异腈。

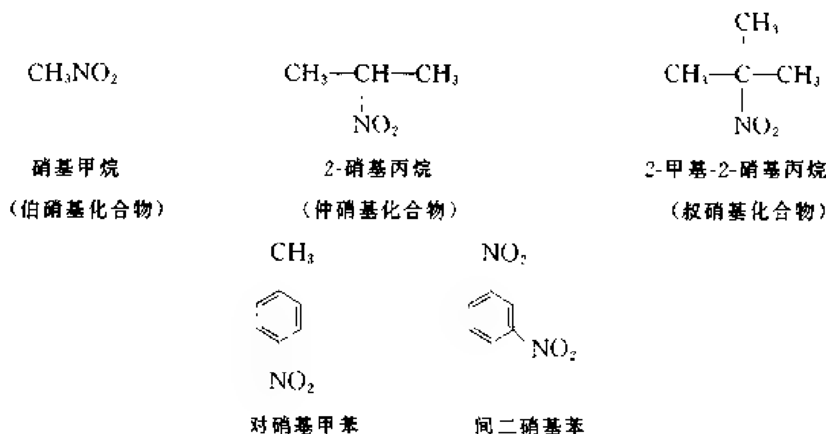
（一）硝基化合物

15.1　硝基化合物的分类、结构和命名

烃分子中的氢原子被硝基取代后的衍生物，称为硝基化合物。一元硝基化合物的通式是 RNO_2 或 $ArNO_2$。

根据硝基的数目，硝基化合物可分为一硝基化合物和多硝基化合物。根据硝基相连接的碳原子的不同，又可分为伯、仲、叔硝基化合物（或称 1°，2°，3°硝基化合物）。

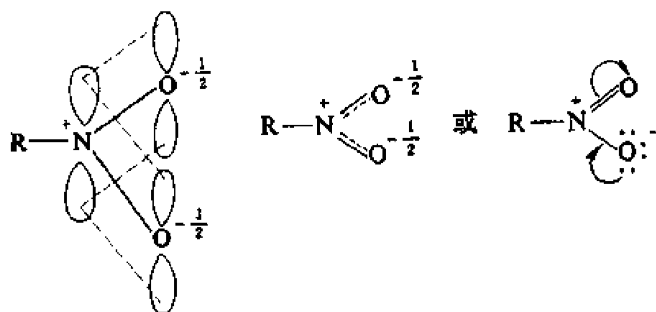
和卤烃相似，硝基化合物命名时也是以烃作为母体，硝基作为取代基。例如：



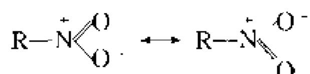
氮原子的电子层结构为 $1s^22s^22p^3$。它的价电子层具有五个电子，而这一价电子层最多可以容纳八个电子，因此硝基化合物的结构可以表示如下：



在上式中氮原子与一个氧原子以共价键相结合，与另一个氧原子则以配价键相结合。按此，则这两种不同键的键长应该是不同的。但是电子衍射法的实验证明，硝基具有对称的结构，两个氮氧键的键长都是 0.121nm。因此硝基中的两个氮氧键是等同的，既不是一般的氮氧单键，也不是一般的氮氧双键。在硝基中，氮原子的 p 轨道和两个氧原子的 p 轨道平行而相互交盖，由此形成的分子轨道中发生了 π 电子的离域和 N—O 键的平均化。硝基的负电荷平均分配在两个氧原子上。

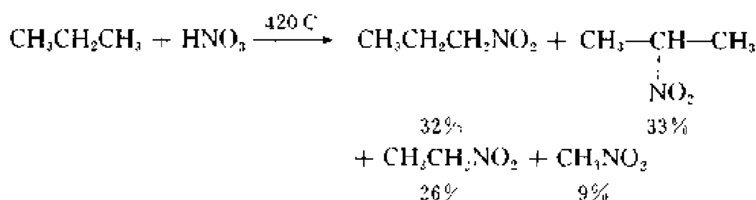


也可以用下列共振结构式的叠加来表示：



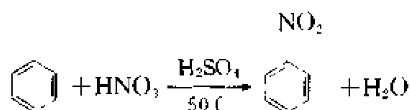
15.2 硝基化合物的制法

烷烃和硝酸的混合蒸气可以在400～500℃气相中发生反应，烷烃的氢原子被硝基—NO_2取代，这叫做硝化反应，产物主要是一硝基化合物。同时还有因碳键的断裂而生成的一些低级的硝基化合物。例如：



得到的混合物在工业上一般不需分离而直接应用，它是油脂、纤维素酯和合成树脂等的良好溶剂。

就工业上的应用来说，芳香族硝基化合物的重要性远远超过脂肪族硝基化合物。芳香族硝基化合物一般是由芳烃及其某些衍生物直接硝化制得。常用的硝化剂是浓硝酸和浓硫酸的混合液（或称混酸）。例如，苯与浓硝酸和浓硫酸的混合液在50℃时作用，生成硝基苯[见6.5.1(2)]。



硝基苯为淡黄色液体，沸点210.8℃，具有苦杏仁味，不溶于水，可随水蒸气蒸发，蒸气有毒。它主要是有机合成工业中的重要中间体，也是一个常用的溶剂及缓和的氧化剂。

15.3 硝基化合物的物理性质

脂肪族硝基化合物是无色而具有香味的液体，难溶于水，易溶于醇和醚。大部分芳香族硝基化合物都是淡黄色固体，有些一硝基化合物是液体，它们具有苦杏仁味。硝基化合物的相对密度都大于1，不溶于水，而溶于有机溶剂。多硝基化合物在受热时一般易分解而发生爆炸。芳香族硝基化合物都有毒性。硝基化合物的物理常数见表15-1。

表 15-1 硝基化合物的物理常数

名　　称	构　造　式	熔点/℃	沸点/℃
硝基甲烷	CH_3NO_2	−28.5	100.8
硝基乙烷	$CH_3CH_2NO_2$	−50	115
1-硝基丙烷	$CH_3CH_2CH_2NO_2$	−108	131.5
2-硝基丙烷	$(CH_3)_2CHNO_2$	−93	120
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	5.7	210.8
间二硝基苯	1,3-$C_6H_4(NO_2)_2$	89.8	303(102658Pa)
1,3,5-三硝基苯	1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_3$	122	315
邻硝基甲苯	1,2-$CH_3C_6H_4NO_2$	−4	222.3
对硝基甲苯	1,4-$CH_3C_6H_4NO_2$	54.5	238.3
2,4-二硝基甲苯	1,2,4-$CH_3C_6H_3(NO_2)_2$	71	300
2,4,6-三硝基甲苯	1,2,4,6-$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$	82	分解

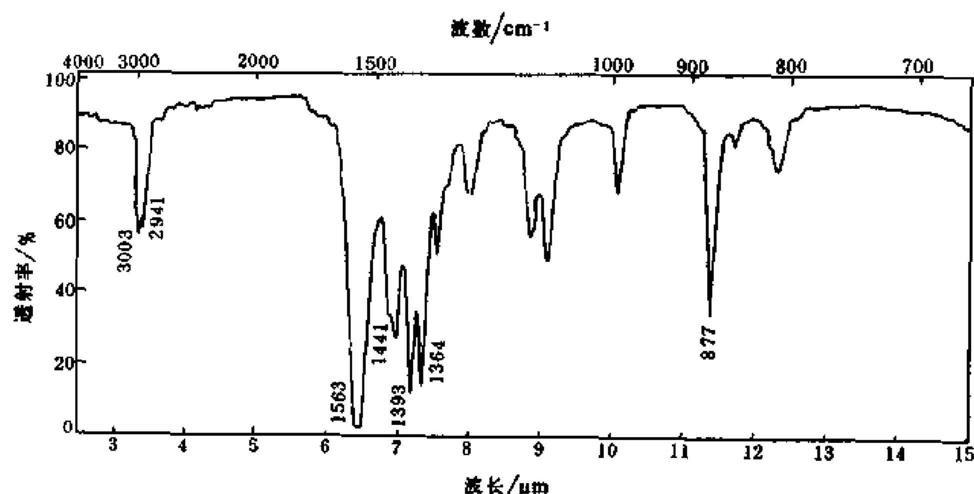


图 15-1 硝基乙烷的红外光谱

1563 和 1393cm^{-1}：N—O 伸缩振动；877cm^{-1}：NO_2 弯曲振动；3003 和 2941cm^{-1}：C—H 伸缩振动；1441cm^{-1}：C—H 弯曲振动(甲基或亚甲基)；1364cm^{-1}：C—H 弯曲振动(甲基)

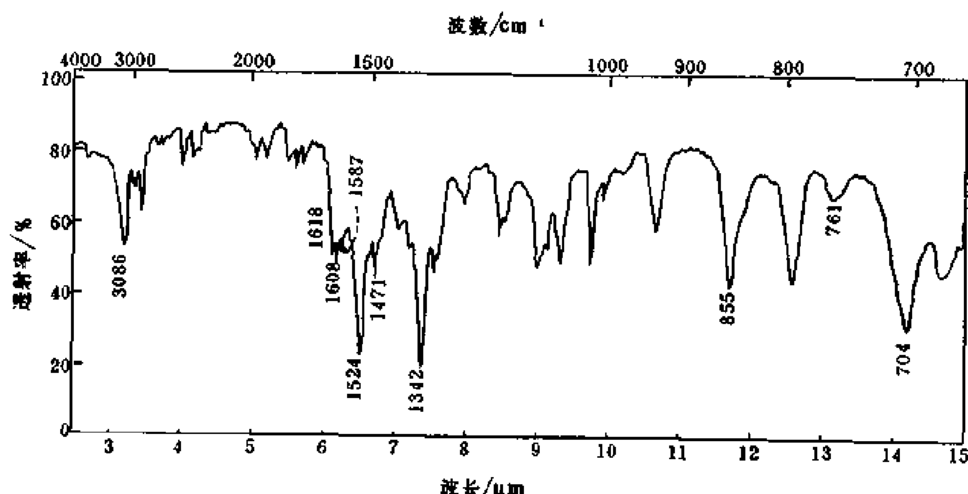


图 15-2 硝基苯的红外光谱

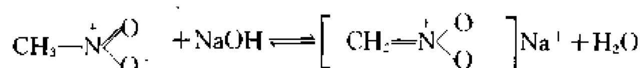
1618,1608,1587 和 1471cm^{-1}：C=C 伸缩振动(芳环)；3086cm^{-1}：=CH 伸缩振动(芳香族化合物)；1524 和 1342cm^{-1}：N—O 伸缩振动(芳硝基化合物)；855cm^{-1}：NO_2 弯曲振动；761 和 704cm^{-1}：一取代苯 C—H 弯曲振动

在硝基化合物的红外光谱中，脂肪族伯和仲硝基化合物的N—O伸缩振动在1565～1545cm^{-1}和1385～1360cm^{-1}，叔硝基化合物的N—O伸缩振动在1545～1530cm^{-1}和1360～1340cm^{-1}。芳香族硝基化合物的N—O伸缩振动在1550～1510cm^{-1}和1365～1335cm^{-1}。硝基乙烷的红外光谱见图15-1，硝基苯的红外光谱见图15-2。

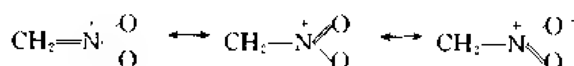
15.4 硝基化合物的化学性质

15.4.1 与碱作用

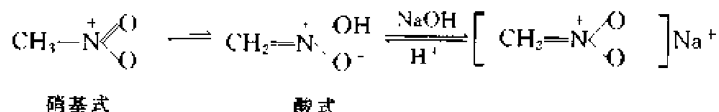
在脂肪族硝基化合物中，含有α氢原子的伯或仲硝基化合物能逐渐溶解于氢氧化钠溶液而生成钠盐。它们所以具有这种性质，是因为能生成稳定的负离子的缘故。



可以用下列共振结构式来说明这个负离子的稳定性。可以看出它的结构与硝酸根负离子NO_3^-相似，负电荷有更大的分散。

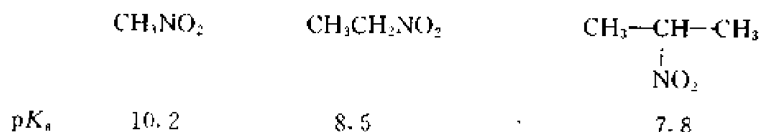


如果用适当的酸处理钠盐，盐先变为负离子的酸式，一般认为硝基化合物存在着硝基式和酸式之间的互变异构现象。酸式可以逐渐异构成为硝基式。达到平衡时，就成为主要含有硝基式的硝基化合物。



硝基化合物主要以硝基式存在。当遇到碱溶液时，碱与酸式作用而生成盐，就破坏了酸式和硝基式之间的平衡。硝基式不断地转变为酸式，以至全部与碱作用而生成酸式盐。

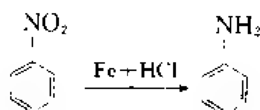
具有α氢原子的伯或仲硝基化合物存在上述互变异构现象，所以它们都呈现酸性。例如：

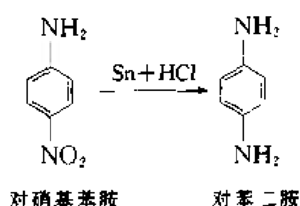


叔硝基化合物没有这种氢原子，因此不能异构成为酸式，也就不能与碱作用。

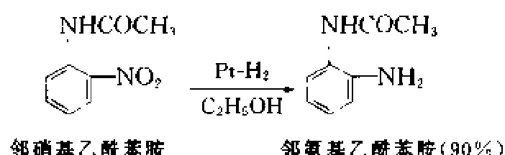
15.4.2 还原

硝基化合物与还原剂（如铁、锡和盐酸）作用，可以得到胺类化合物。由于催化加氢法在产品质量和收率等诸方面都优于化学还原法，因而工业生产已愈来愈多采用催化加氢（如以镍、铂等为催化剂）由硝基化合物制备胺。

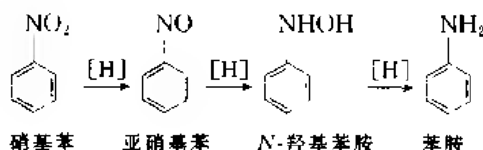




用催化加氢法还原硝基还有一个特点，反应是在中性条件中进行，因此对于那些带有酸性或碱性条件下易水解基团的化合物可用此法还原。例如：

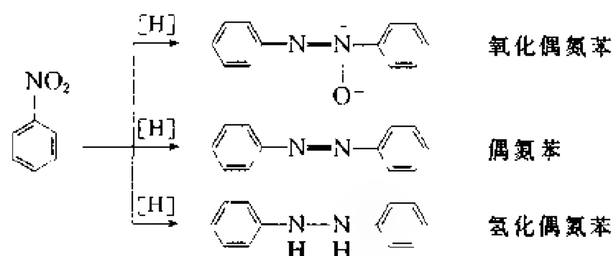


硝基苯还原时，在不同介质中(酸性、中性或碱性)可以得到不同的产物。如上述在酸性条件下以铁和盐酸为还原剂最终得到苯胺。在酸性溶液的还原反应中，有许多中间体生成。其还原过程可以表示如下：

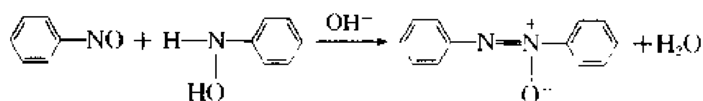


在酸性溶液中，亚硝基苯和 *N*-羟基苯胺这两个中间产物都比硝基苯还原得更迅速，因此它们不能被分离出来。在中性介质中还原，很容易停留在 *N*-羟基苯胺一步。

硝基苯在不同的碱性介质中还原时，可以分别得到氧化偶氮苯、偶氮苯或氢化偶氮苯等不同还原产物。

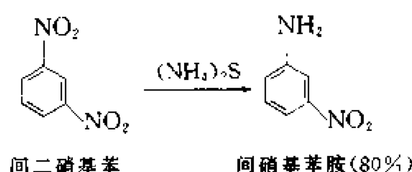


它们可能是由两分子不同的中间还原产物缩合而成的。例如：



氧化偶氮苯如进一步还原也可得偶氮苯或氢化偶氮苯。所有这些还原中间产物，如经强烈还原条件下进一步还原，最后都可得到苯胺。

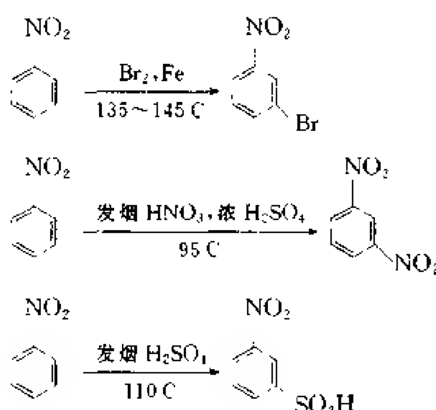
芳香族多硝基化合物用碱金属的硫化物或多硫化物，硫氢化铵、硫化铵或多硫化铵为还原剂还原，可以选择性地还原其中的一个硝基成为氨基。例如：



间二硝基苯　　　　间硝基苯胺(80%)

15.4.3　苯环上的取代反应

硝基是间位定位基，它使苯环钝化。例如：

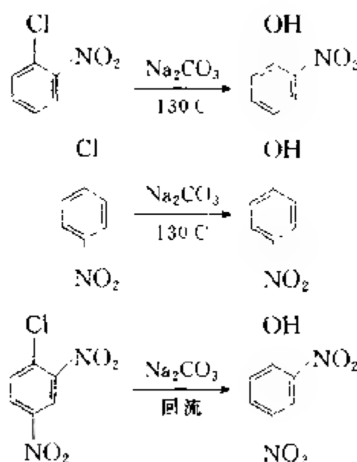


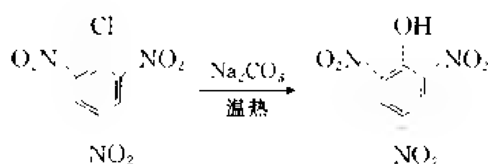
从上列反应式的条件可见，硝基化合物的卤化、硝化和磺化反应都比苯困难。由于硝基使苯环电子云密度降低得较多(尤其是它的邻位和对位)，以致硝基苯不能发生傅列德尔-克拉夫茨反应，因此硝基苯可用作这类反应的溶剂。

15.4.4　硝基对邻、对位上取代基的影响

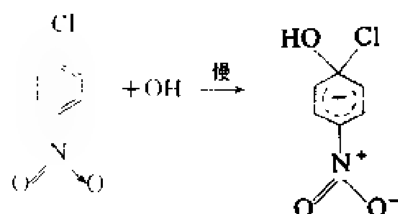
硝基对其邻位和对位上取代基的化学性质有比较显著的影响。

(1) 对卤原子活泼性的影响　例如，氯苯分子中的氯原子并不活泼，将氯苯与氢氧化钠溶液共热到200℃，也不能水解生成苯酚。若在氯苯的邻位或对位有硝基时，氯原子就比较活泼。例如，邻硝基氯苯或对硝基氯苯与碳酸钠溶液共热到130℃左右，就能水解生成相应的硝基苯酚(在碱溶液中生成酚盐，酸化后得到酚)。如果邻、对位上硝基数目越多，氯原子就更活泼。例如，2,4-二硝基氯苯与碳酸钠溶液共热回流，即可水解；2,4,6-三硝基氯苯的水解反应更容易进行，在稀碳酸钠溶液中只要温热，就能生成2,4,6-三硝基苯酚。

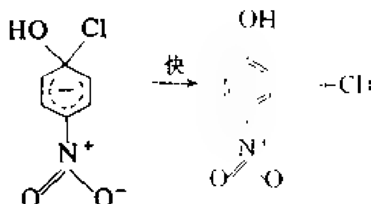




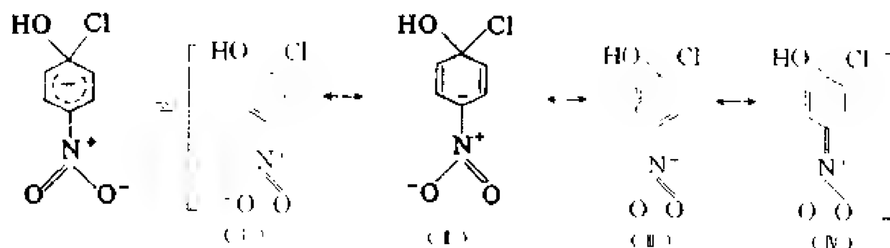
硝基氯苯的水解反应，实际上是分两步进行的芳香族亲核取代反应。第一步是亲核试剂加在苯环上生成碳负离子，这个碳负离子中间体叫做迈森海默络合物，和芳香族亲电取代反应的中间体 σ 络合物相似，它的负电荷也是分散在苯环的各碳原子上。



第二步是从中间体碳负离子中消去一个氯离子恢复苯环的结构。



因此，这种芳香族亲核取代反应的反应历程又叫做加成-消除反应历程。在第一步中，与氯原子相连的碳原子上的电子云密度愈低，愈有利于亲核试剂进攻，即有利于整个水解反应的进行。由于硝基是一个强的间位定位基，通过诱导效应和共轭效应，使苯环上的电子云密度降低，尤其是它的邻位和对位降低得很多，因此，在邻硝基氯苯和对硝基氯苯分子中，与氯原子所连的碳原子上的电子云密度比氯苯分子中氯原子所连的碳原子上的电子云密度要低，所以亲核的水解反应较易进行。邻、对位上硝基愈多，则更易进行。以上这种有利于亲核试剂进攻的因素，也可以用生成的迈森海默络合物的稳定性来加以说明。邻、对位上硝基的存在，使这个中间体络合物特别稳定。这可以从这个络合物的共振结构式中表示出来。络合物的共振式中有较稳定的(Ⅳ)式存在。这个络合物愈稳定，也就是生成这个络合物的活化能也愈低，所以反应容易进行。



如果硝基在氯原子的间位，硝基所引起负电荷分散的作用相应减小，所以它对卤素活泼性的影响不显著。

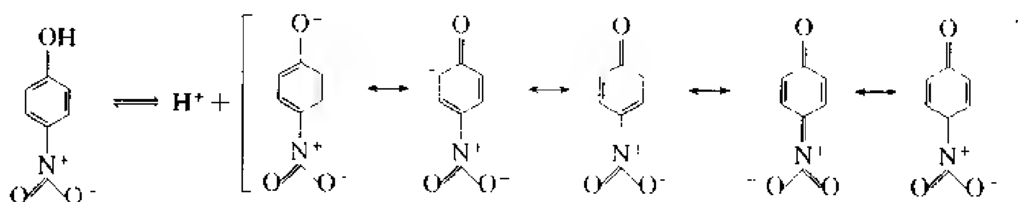
(2) 对酚类酸性的影响　苯酚的酸性比碳酸还弱，它呈弱酸性。当苯环上引入硝基时，能增强酚的酸性。例如，2,4-二硝基苯酚的酸性与甲酸相近，2,4,6-三硝基苯酚的酸性几乎与强无机

酸相近。苯酚及硝基酚类的 pK_a 值见表 15-2。

表 15-2 苯酚及硝基酚类的 pK_a 值

名称	构造式	pK_a 值(25℃)
苯酚	OH	9.98
邻硝基苯酚	OH, NO_2	7.23
间硝基苯酚	OH, NO_2	8.40
对硝基苯酚	OH, NO_2	7.15
2,4-二硝基苯酚	OH, NO_2, NO_2	4.0
2,4,6-三硝基苯酚	OH, O_2N, NO_2, NO_2	0.71

硝基对酚羟基的影响和硝基与羟基在环上的相对位置有关。当硝基处在羟基的邻位或对位时，由于可以生成负电荷更分散因而也更稳定的硝基苯氧负离子，所以酸性增强。可以用下列共振式表示负离子的电荷分散性和稳定性。



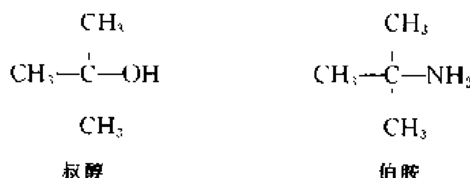
(二) 胺

15.5 胺的分类、命名和结构

氨分子中的氢原子被烃基取代后的衍生物，称为胺。氨分子中一个、两个或三个氢原子被烃基取代后的生成物，分别称为伯胺（第一胺或 1°胺）、仲胺（第二胺或 2°胺）或叔胺（第三胺或 3°胺）。



应该注意：伯、仲、叔胺和伯、仲、叔醇的涵义是不同的。伯、仲、叔醇是指羟基与伯、仲、叔碳原子相连的醇而言，而伯、仲、叔胺是按氮原子所连的烃基的数目而定的。例如，叔丁醇和叔丁胺虽然它们的分子中都具有叔丁基，但前者是叔醇而后者是伯胺。



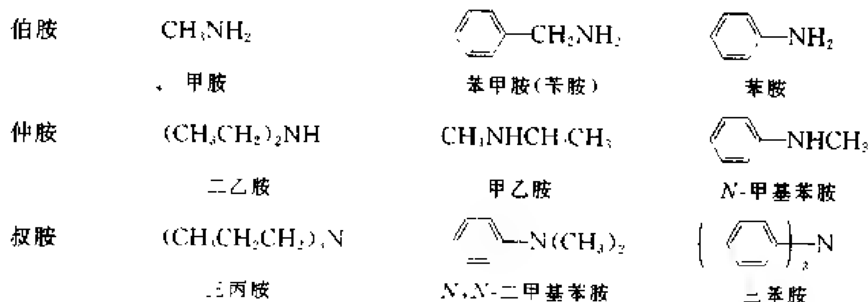
胺类根据烃基的不同而分为脂肪族胺和芳香族胺；根据分子中氨基的数目可分为一元胺、二元胺等。例如：



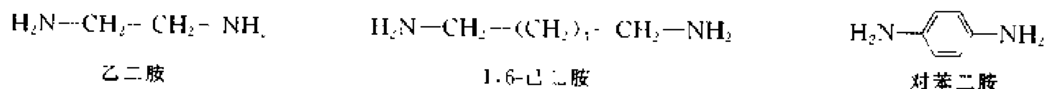
相应于氢氧化铵和铵盐的四烃基取代物，分别称为季铵碱和季铵盐。



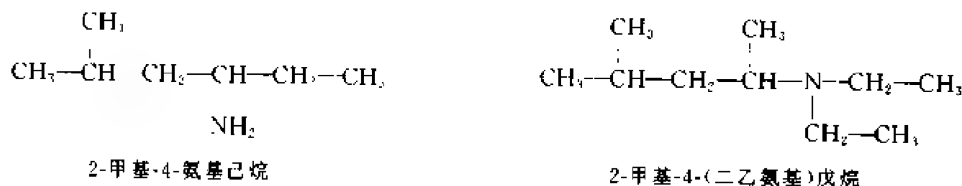
简单的胺以习惯命名法命名，它是在“胺”字之前加以烃基的名称来命名。如果是仲胺和叔胺，当烃基相同时，在前面用二或三表示基的数目；当烃基不同时，则按次序规则“较优”基团的名称放在后面。例如：



含有两个氨基的化合物称为二胺。例如：



复杂的胺以系统命名法命名，是把胺看作是烃的氨基衍生物，即以烃作为母体，氨基作为取代基来命名。例如：



氮原子在成键时，首先杂化成 sp^3 杂化轨道。例如，在氨分子中有三个 N—Hσ 键，它是由氮

原子的三个 sp^3 杂化轨道分别与氢原子的 s 轨道所构成，此外尚有一对未共用电子对占有另一个 sp^3 杂化轨道。N—H 键的键长为 0.101nm，H-N-H 的键角为 107.3°。氨的结构如图 15-3 所示。

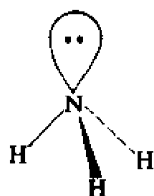
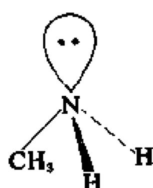


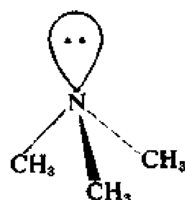
图 15-3　氨的结构

胺类化合物具有类似氨的结构。甲胺的结构如图 15-4，三甲胺的结构如图 15-5 所示。



键长/nm		键角	
N—H	0.101	H-N-H	105.9°
C—H	0.147	H-N-C	112.9°

图 15-4　甲胺的结构



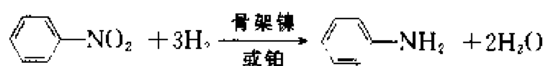
键长/nm		键角	
C—N	0.147	C-N-C	108°

图 15-5　三甲胺的结构

15.6　胺的制法

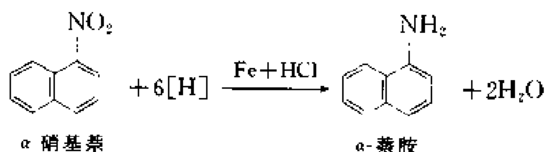
15.6.1　从硝基化合物还原

将硝基化合物还原可以得到伯胺。由于脂肪烃的硝化比较困难，所以这不是脂肪胺类的主要合成方法。相反，芳香族硝基化合物容易得到，因此伯芳胺一般由它还原制备。例如，可以用金属（铁或锡）加酸（盐酸或醋酸）为还原剂，使硝基苯还原为苯胺（见 15.4.2）。用催化加氢的方法也可以使硝基还原成氨基。例如，用骨架镍或铂作催化剂，可在室温及常压下将硝基苯还原为苯胺。



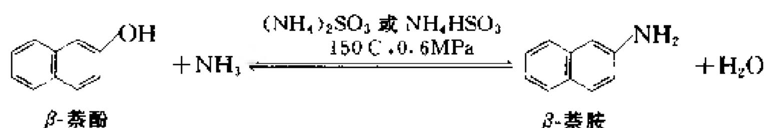
苯胺是无色液体，沸点 184℃，具有不愉快臭味，有毒，微溶于水，易溶于有机溶剂。新蒸馏的苯胺无色，长期放置后能因氧化颜色逐渐变深而呈红棕色。苯胺遇漂白粉溶液时变成紫色，可作为检验苯胺的一个方法。苯胺是重要的有机合成原料，可用于染料和制药等工业上。

萘胺有 α 和 β 两种异构体。α-萘胺也可以由 α-硝基萘还原制得。



β-萘胺不能用这个方法制取，因为萘硝化不能得到 β-硝基萘。β-萘胺可由 β-萘酚在加热加

压下与含有亚硫酸铵(或亚硫酸氢铵)的氨水作用而制得。



α-萘酚也有类似的反应,由此也可以得到α-萘胺。

α-萘胺为无色针状结晶,熔点50℃,在空气中容易氧化而变为红色。β-萘胺为无色片状结晶,熔点112℃。α-和β-萘胺都难溶于水,而易溶于乙醇和乙醚中。β-萘胺有致癌性。

萘胺的化学性质与苯胺相似,具有弱碱性,能与酸生成盐。萘胺是合成偶氮染料的中间体。

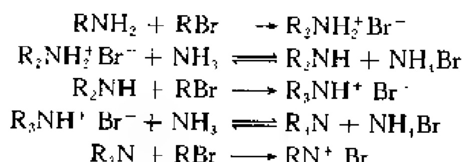
15.6.2 从氨的烷基化

氨在水溶液或醇溶液中可与烷基化剂作用生成胺类。卤烃与氨作用,首先生成伯胺的氢卤酸盐,再与过量的氨作用,可使伯胺游离出来。



$$RBr + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+Br^- \ (RNH_2 \cdot HBr)$$
$$RNH_3^+Br^- + NH_3 \rightleftharpoons RNH_2 + NH_4Br$$

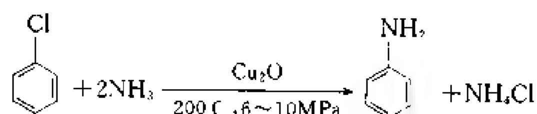
氨的烷基化反应是个亲核取代反应。氨是亲核试剂,卤素原子被氨基取代而生成伯胺。生成的伯胺也是亲核试剂,它能继续与卤烃作用而得到仲胺。仲胺仍具有亲核性,反应继续下去还可得到叔胺和季铵盐。



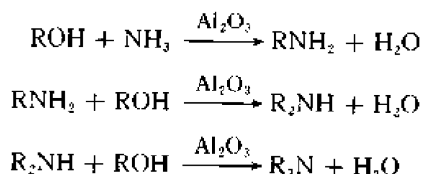
$$RNH_2 + RBr \longrightarrow R_2NH_2^+Br^-$$
$$R_2NH_2^+Br^- + NH_3 \rightleftharpoons R_2NH + NH_4Br$$
$$R_2NH + RBr \longrightarrow R_3NH^+Br^-$$
$$R_3NH^+Br^- + NH_3 \rightleftharpoons R_3N + NH_4Br$$
$$R_3N + RBr \longrightarrow R_4N^+Br^-$$

卤烷与氨作用所得到的是伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐的混合物。在分离上比较困难,因此这个方法在应用上受到一定的限制。

芳香族卤化物和氨作用是困难的。氯苯在高温高压并有铜催化剂(如Cu_2O)存在下,才能与氨作用而生成苯胺。

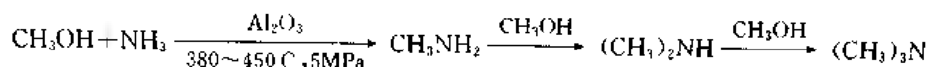


醇和氨的混合蒸气通过加热的催化剂(如氧化铝、氧化钍等)也能生成伯胺、仲胺和叔胺的混合物。



$$ROH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} RNH_2 + H_2O$$
$$RNH_2 + ROH \xrightarrow{Al_2O_3} R_2NH + H_2O$$
$$R_2NH + ROH \xrightarrow{Al_2O_3} R_3N + H_2O$$

工业上,甲胺、二甲胺和三甲胺就是用这个方法制得的。



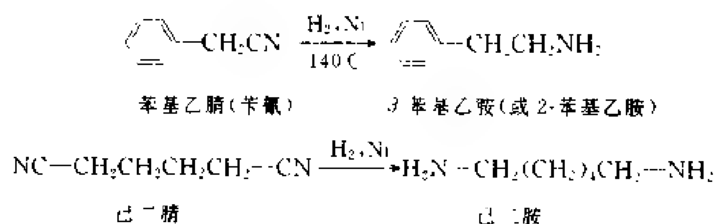
$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[380\sim450℃,5MPa]{Al_2O_3} CH_3NH_2 \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_3N$$

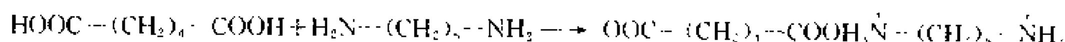
得到的是混合物，其中以二甲胺和三甲胺为主。

甲胺、二甲胺和三甲胺在常温下都是气体，一般都使用它们的水溶液或与盐酸形成的固体盐酸盐。它们都是重要的有机合成原料。

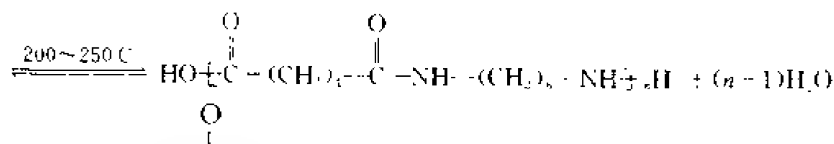
15.6.3　从腈和酰胺还原

腈催化加氢则生成伯胺。例如：



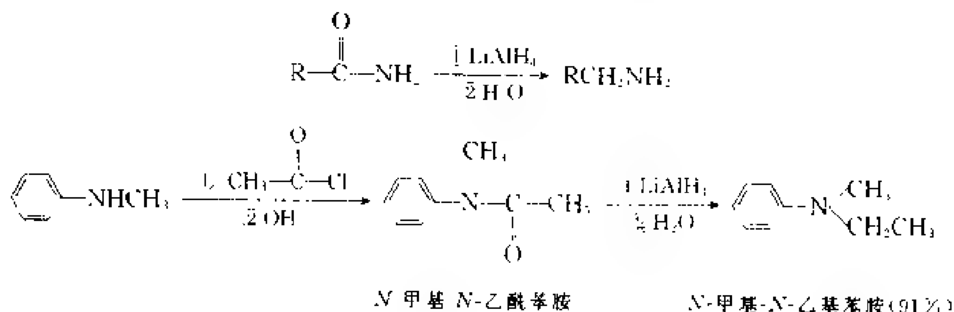


己二胺为熔点41℃的无色结晶，微溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂。它是重要的二元胺之一，是制造尼龙-66（又称耐纶-66）的原料。己二胺能与己二酸发生缩聚反应而生成聚酰胺。等摩尔的己二酸和己二胺先制成己二酸己二胺盐（尼龙-66盐），然后在氮气下，于200～250℃进行缩聚，而生成聚己二酰己二胺（尼龙-66）。



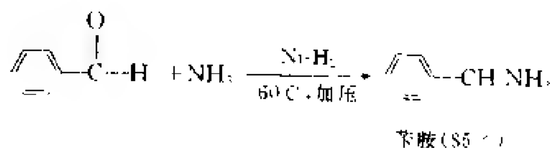
尼龙-66是含有酰胺基 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-$ 结构的高聚物，具有耐磨、耐碱、抗有机溶剂的特点。尼龙-66制成的降落伞、鱼网、轮胎帘子线、衣袜等，具有弹性足、拉力强和比天然纤维经久耐用的优点。

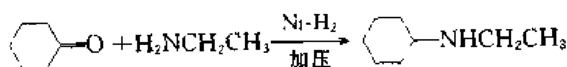
酰胺可以用氢化铝锂还原为胺（见13.11.4）。本法特别适用于制仲胺和叔胺。例如：



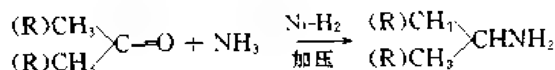
15.6.4　从醛酮的还原胺化

氨或胺可以与醛或酮缩合，所得的亚胺很不稳定[见12.4.1(5)]，如在氢及加氢催化剂存在下，经加压立即被还原为相应的伯、仲或叔胺，这个方法称为还原胺化。例如：





N-乙基环己胺



还原胺化是制备仲胺以及合成 $\mathrm{R_2CHNH_2}$ 类型伯胺较好的方法。因为仲卤烷 R_2CHBr 与 NH_3 作用要发生消除副反应。

15.6.5 从霍夫曼酰胺降级反应

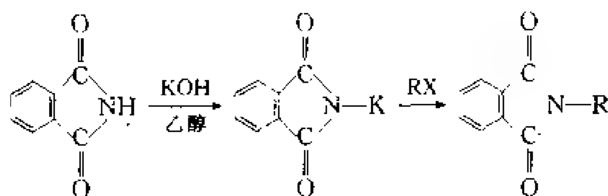
酰胺与次卤酸钠溶液共热，可得到比原来的酰胺少一个碳原子的伯胺（见 13.11.4）。



$$\mathrm{RCONH_2 + NaOX + 2NaOH \longrightarrow RNH_2 + Na_2CO_3 + NaX + H_2O}$$

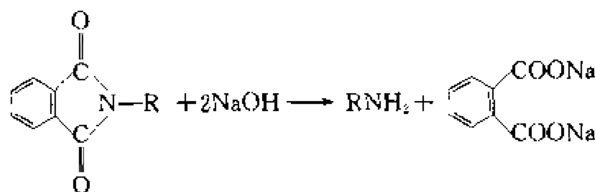
15.6.6 从盖布瑞尔合成法

盖布瑞尔合成法是合成纯伯胺的方法。邻苯二甲酰亚胺具有弱酸性，可以与氢氧化钾的乙醇溶液作用生成钾盐，后者与卤烃作用，生成 N-烷基邻苯二甲酰亚胺。

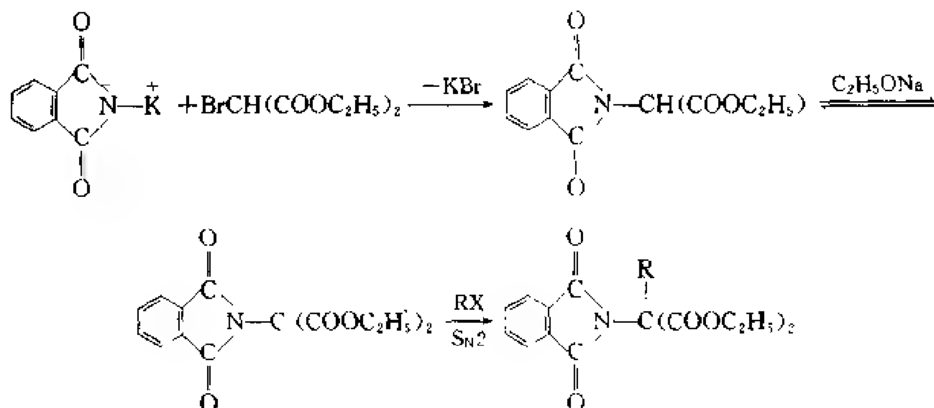


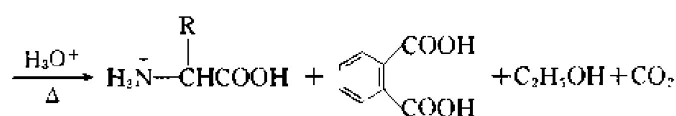
邻苯二甲酰亚胺　　　　N-烷基邻苯二甲酰亚胺

N-烷基邻苯二甲酰亚胺在氢氧化钠溶液中水解，则生成伯胺。

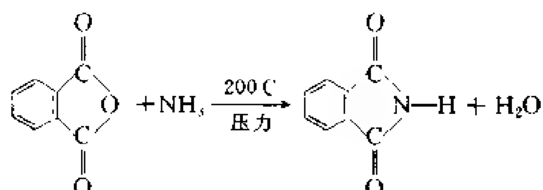


盖布瑞尔反应可用于合成 α-氨基酸[见 19.1.3(3)]。例如：





邻苯二甲酰亚胺为无色固体，熔点 238℃。它是从邻苯二甲酸酐与氨作用而制得。



邻苯二甲酰亚胺的氮上只有一个氢原子，引入一个烷基后，不再具有亲核性，不能成季铵盐，故而最终产物是纯伯胺。

15.7 胺的物理性质

脂肪族胺中甲胺、二甲胺、三甲胺和乙胺是气体，丙胺以上是液体，高级胺是固体。低级胺溶

表 15-3 胺的物理常数

名　称	构　造　式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
甲胺	CH_3NH_2	−93.5	−6.3	0.7961(−10°)
二甲胺	$(CH_3)_2NH$	−93	7.4	0.6604(0°)
三甲胺	$(CH_3)_3N$	−117.2	2.9	0.7229(25°)
乙胺	$C_2H_5NH_2$	−81	16.6	0.706(0°)
二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$	−48	56.3	0.705
三乙胺	$(C_2H_5)_3N$	114.7	89.4	0.756
正丙胺	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	−83	47.8	0.719
正丁胺	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	−49.1	77.8	0.740
正戊胺	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	−55	104.4	0.7614
乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	8.5	116.5	0.899
己二胺	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	41	204	
苯胺	$C_6H_5NH_2$	−6.3	184	1.022
N-甲基苯胺	$C_6H_5NHCH_3$	57	196.3	0.989
N,N-二甲基苯胺	$C_6H_5N(CH_3)_2$	2.5	194	0.956
二苯胺	$C_6H_5NHC_6H_5$	54	302	1.159
三苯胺	$(C_6H_5)_3N$	127	365	0.774(0°)
联苯胺	$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$	127	401.7	1.250
α-萘胺	$C_{10}H_7NH_2$	50	300.8	1.131
β-萘胺	$C_{10}H_7NH_2$	113	306.1	1.0614(25°)

于水，高级胺不溶于水。低级胺的气味与氨相似，有的还有鱼腥味，高级胺几乎没有气味。伯胺和仲胺由于能形成分子间的氢键，它们的沸点比相对分子质量相近的烷烃沸点要高。例如，正丁胺（相对分子质量为 73）的沸点为 77.8℃，二乙胺（相对分子质量为 73）的沸点为 56.3℃，而正戊烷（相对分子质量为 72）的沸点为 36.1℃。叔胺由于氮上没有氢原子，不能形成氢键，其沸点与相对分子质量相近的烷烃沸点相近似。例如三乙胺（相对分子质量为 101）的沸点为 89.3℃，而 3-乙基戊烷（相对分子质量为 100）的沸点为 93.3℃。芳香族胺是无色液体或固体，它们都具有特殊的臭味和毒性，长期吸入苯胺蒸气会使人中毒。芳胺易渗入皮肤，被吸收以致中毒。胺的物理常数见表 15-3。

胺的红外光谱：脂肪族和芳香族伯胺的 N—H 伸缩振动在 3500～3400cm^{-1}区域有两个吸收峰，缔合的 N—H 伸缩振动则向低波数方向移动，而仲胺在这个区域只有一个吸收峰。伯胺的 N—H 弯曲振动在 1650～1590cm^{-1}。脂肪族胺的 C—N 伸缩振动在 1220～1020cm^{-1}。芳香族胺的 C—N 伸缩振动在 1360～1250cm^{-1}；其中伯芳胺在 1340～1250cm^{-1}，仲芳胺在 1360～1280cm^{-1}，叔芳胺在 1360～1310cm^{-1}。

苯胺红外光谱见图 15-6。

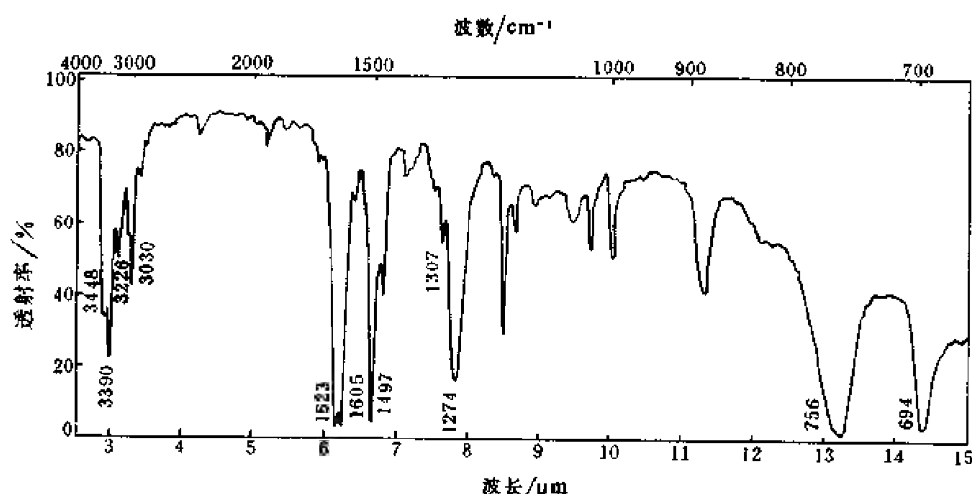


图 15-6　苯胺的红外光谱

1623、1605 和 1497cm^{-1}：C=C 伸缩振动（芳环）；3030cm^{-1}：=C—H 伸缩振动（芳香族化合物）；

3448 和 3390cm^{-1}：N—H 伸缩振动（伯胺）；3226cm^{-1}：N—H 伸缩振动（缔合）；

1307 和 1274cm^{-1}：C—N 伸缩振动（伯芳胺）；756 和 694cm^{-1}：一取代苯 C—H 弯曲振动

胺的核磁共振谱：在胺分子中，氮的 α 碳上质子的化学位移在 $\delta=2.7$ppm，而 β 碳上质子的化学位移在 $\delta=1.1\sim1.7$ppm。N—H 上质子的化学位移变化较大，$\delta=0.6\sim3.0$ppm，它受样品的纯度、使用的溶剂、测量时溶液的浓度和温度的影响而有所变化。N—H 上质子和 CH_3 上质子的化学位移非常接近，难以分辨。二乙胺的核磁共振谱见图 15-7。

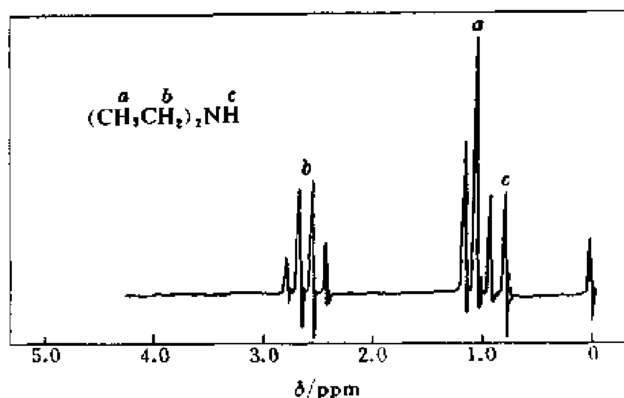
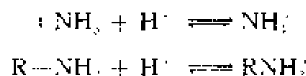


图 15-7 二乙胺的核磁共振谱

15.8 胺的化学性质

15.8.1 碱性

胺与氨相似，它们都具有碱性。这是由于氮原子上的未共用电子对能与质子结合，形成带正电荷铵离子的缘故。



$$:NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

$$R-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+$$

胺溶解于水时，发生下列离解反应：

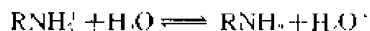


$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

胺的碱性强度可用离解常数 K_b 或 pK_b 表示。

$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]} \qquad pK_b = -\lg K_b$$

胺的碱性强度也常用它的共轭酸 RNH_3^+ 的离解常数 K_a 或 pK_a 表示。



$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[RNH_2][H_3O^+]}{[RNH_3^+]} \qquad pK_a = -\lg K_a$$

胺的 K_b 与其共轭酸的 K_a 有下列关系：

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad pK_a + pK_b = pK_w$$

在 25℃时，K_w（水的离子积）为 1×10^{-14}，故而

$$pK_a + pK_b = 14$$

如果一个胺的 K_b 值愈大或 pK_b 愈小，则此胺的碱性愈强。如果一个胺的共轭酸的 K_a 值愈大或 pK_a 愈小，则此胺的碱性愈弱。某些胺的 pK_b 值及其共轭酸的 pK_a 值见表 15-4。

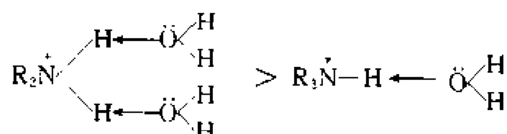
从表 15-4 所列出的 pK_b 值可以看到，甲胺、二甲胺和三甲胺在水溶液中碱性强弱的次序是：

表 15-4 胺的碱性

胺	pK_b(25℃)	共 轭 酸	pK_a(25℃)
NH_3	4.76	NH_4^+	9.24
CH_3NH_2	3.38	$CH_3NH_3^+$	10.62
$(CH_3)_2NH$	3.27	$(CH_3)_2NH_2^+$	10.73
$(CH_3)_3N$	4.21	$(CH_3)_3NH^+$	9.79
$C_6H_5NH_2$	9.40	$C_6H_5NH_3^+$	4.60
$(C_6H_5)_2NH$	13.21	$(C_6H_5)_2NH_2^+$	0.79

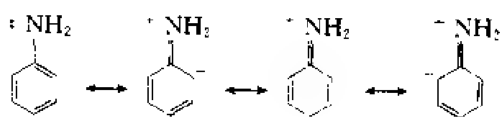


氨分子中的氢原子被甲基取代后，由于甲基的供电子性使氮原子上的电子云密度增加，更容易与质子结合，因此甲胺的碱性(pK_b=3.38)比氨(pK_b=4.76)强。二甲胺有两个甲基，碱性(pK_b=3.27)又有增强。三甲胺有三个甲基，似乎碱性应更强，但实际上碱性(pK_b=4.21)却又下降。这是因为脂肪胺在水溶液中呈现碱性的强弱还与溶剂化效应有关，它取决于生成的铵正离子是否容易溶剂化。如果胺的氮上的氢原子愈多，溶剂化的程度愈大，铵正离子就愈稳定，胺的碱性就愈强。

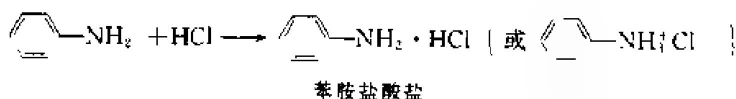


从电子效应考虑，烷基愈多，碱性愈强；从溶剂化效应考虑，烷基愈多，碱基愈弱。此外，还有立体效应的影响。故而胺的碱性强弱可能是电子效应、溶剂化效应和立体效应共同影响的结果。

芳胺的碱性比氨弱，例如，苯胺的 pK_b 值为 9.40，而氨为 4.76，这是由于苯胺分子中氮原子上的未共用电子对与苯环的 π 电子组成共轭体系，发生电子的离域，使氮原子上的电子云密度部分地移向苯环，从而降低了氮原子上的电子云密度，因此它与质子结合的能力相应地减弱，所以苯胺的碱性比氨弱得多。



苯胺的碱性虽弱，但仍可与强酸形成盐。



苯胺盐酸盐

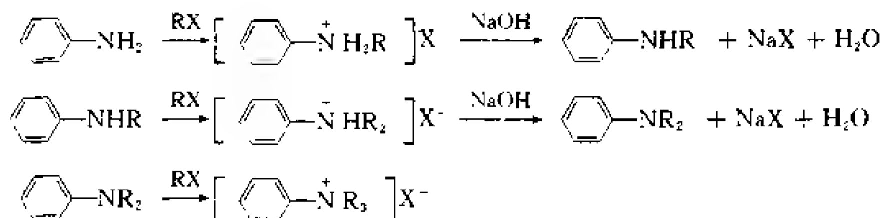
二苯胺的氮原子与两个苯环相连，氮原子上的电子云密度降低得更多，故而碱性更弱(pK_b=13.21)，它虽可与强酸生成盐，而所生成的盐在水溶液中完全水解。三苯胺即使和强酸也不能生成盐。

胺和无机酸生成的盐，例如二甲胺与氢溴酸生成的盐，可以写成$[(CH_3)_2NH_2]^+Br^-$，称为二甲基溴化铵，也可以写成$(CH_3)_2NH \cdot HBr$，称为二甲胺氢溴酸盐。铵盐易溶于水而不溶于醚、烃等有机溶剂。铵盐是弱碱生成的盐，若加较强的碱，就会使胺游离出来，这可用来精制和

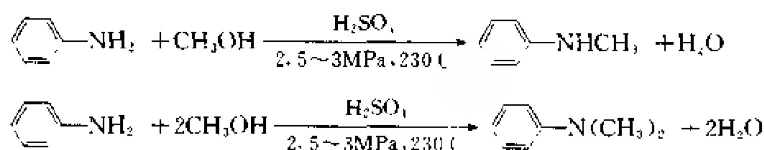
鉴别胺类。

15.8.2 烷基化

胺和氨一样，可与卤烃或醇等烷基化剂作用，氨基上的氢原子被烷基取代。脂肪族或芳香族伯胺与卤烷作用，发生烷基化反应而生成仲胺、叔胺和季铵盐(见15.6.2)。



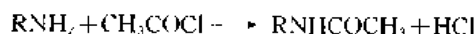
工业上也可以在加压、加热和无机酸催化下，用甲醇来进行甲基化。例如，苯胺与甲醇及硫酸的混合物在2.5～3MPa、230℃作用，得到*N*-甲基苯胺，但如用过量甲醇，则主要产物为*N*,*N*-二甲基苯胺。

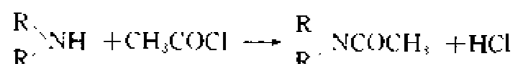


N-甲基苯胺和*N*,*N*-二甲基苯胺都是液体，对氧化剂都比苯胺稳定，它们是有机合成的原料。

15.8.3 酰基化

伯胺或仲胺与酰基化剂(如酰卤、酸酐)发生酰基化反应，氨基上的氢原子被酰基取代而生成*N*-烷基(代)酰胺。

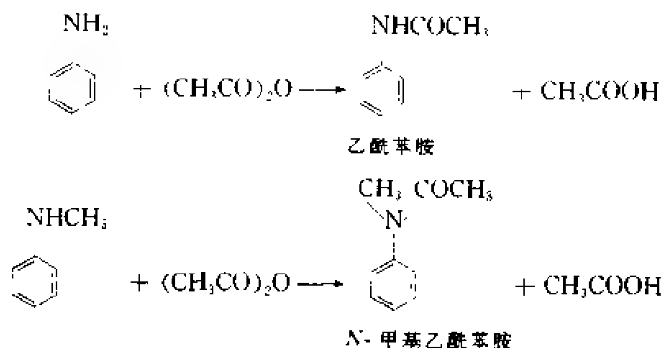




由于叔胺的氮原子上没有可以被取代的氢原子，所以它不起酰基化反应。

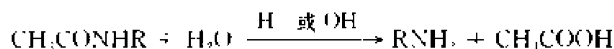
N-烷基(代)酰胺经还原又得到胺。因此利用胺的酰基化和酰胺还原反应，可以一种胺为原料制取另一类的胺化合物。

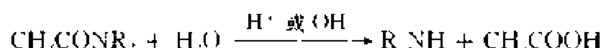
芳胺也容易与酸酐(或酰氯)作用，生成芳胺的酰基衍生物。



胺的酰基衍生物多为结晶固体，且有一定的熔点。根据熔点的测定能推断出原来是哪一个胺，故而可被用来鉴定伯胺和仲胺。

N-烷基(代)酰胺呈现中性，不能与酸生成盐。因此在醚溶液中，伯、仲、叔胺的混合物经乙酸酐酰化后，再加稀盐酸，则只有叔胺仍能与盐酸作用生成盐，利用这个性质可以使叔胺从混合物中分离出来，而伯、仲胺的酰化产物经水解后又可得到原来的胺。

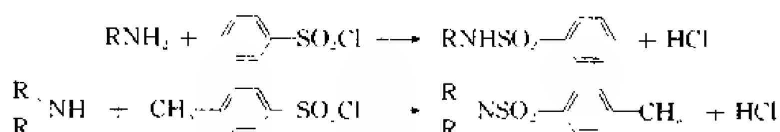




芳胺的酰基衍生物不像芳胺那样容易被氧化，它们容易由芳胺酰化制得，又容易水解再转变成原来的芳胺，所以在有机合成上，常利用酰基化来保护氨基以避免芳胺在进行某些反应(如硝化等)时被破坏。

15.8.4 磺酰化

伯胺或仲胺与磺酰化剂(可以引入磺酰基 $ArSO_2$ 的试剂，如苯磺酰氯或对甲苯磺酰氯)作用，氨基上的氢原子被磺酰基取代，生成相应的芳磺酰胺



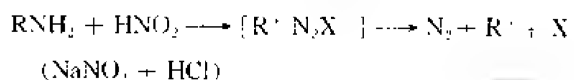
叔胺的氮上没有氢原子，所以不能发生上述磺酰化反应。

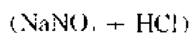
磺酰化反应需在氢氧化钠或氢氧化钾溶液中进行。伯胺所生成的芳磺酰胺衍生物可与碱作用生成盐而溶于碱中，这是由于磺酰基的影响使氮上的氢原子呈酸性，所以能与碱作用。仲胺的芳磺酰胺衍生物分子中，氮上没有氢原子，它不能与碱生成盐，也就不溶于碱，而呈固体析出。叔胺不发生磺酰化反应，也不溶于碱。如果使伯、仲、叔胺的混合物与磺酰化剂在碱溶液中反应，析出的固体为仲胺的磺酰胺，而叔胺可以蒸馏分离。余液酸化后，可得到伯胺的磺酰胺。伯胺和仲胺的磺酰胺在酸的作用下都可水解而分别得到原来的胺。这个方法称为兴斯堡试验法，可用来鉴别和分离伯、仲、叔胺。

15.8.5 与亚硝酸的反应

各类胺与亚硝酸反应时可生成不同产物。由于亚硝酸不稳定，一般用亚硝酸钠与盐酸(或硫酸)代替亚硝酸。

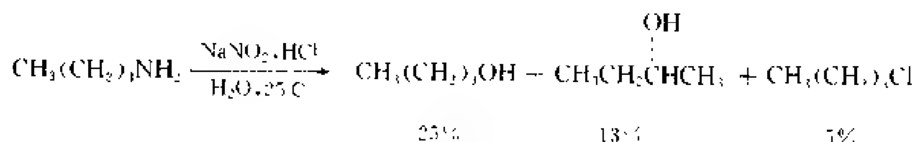
脂肪族伯胺与亚硝酸作用先生成极不稳定的脂肪族重氮盐，它立即分解成氮气和一个碳正离子 R^+，然后此碳正离子可发生各种反应而生成醇、烯烃及卤烃等化合物。

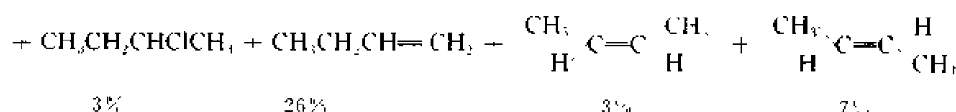




→醇、烯烃、卤烃等混合物

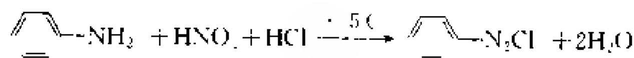
例如，正丁胺与亚硝酸发生下列反应：





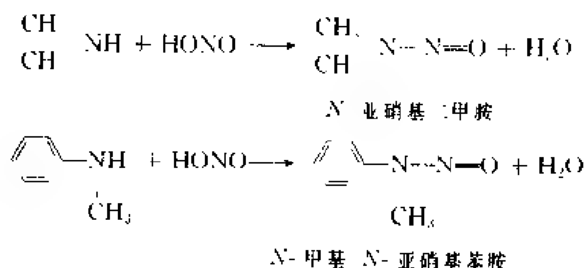
这个反应很复杂，得到的是混合物，所以没有合成价值，但由于放出氮气是定量的，因此可用作氨基（$-NH_2$）的定量测定。

芳香族伯胺与亚硝酸在低温（一般在5℃以下）及强酸水溶液中反应，生成芳基重氮盐，这个反应称为重氮化反应。例如：



芳基重氮盐虽然也不稳定，但在低温下可保持不分解，在有机合成上是很有用的化合物。关于重氮化反应以及重氮盐的性质和应用，将在下一章详细讨论。

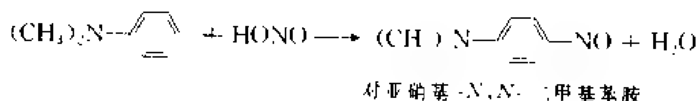
脂肪族和芳香族仲胺与亚硝酸作用都生成 N-亚硝基胺。例如：



N-亚硝基胺都是黄色油状液体，它与稀盐酸共热时，则水解而成原来的仲胺，可以用来分离或提纯仲胺。

脂肪族叔胺一般无上述相类似的反应，虽然在低温时能与亚硝酸生成盐，但是这个盐并不稳定，很易水解，加碱后可重新得到游离的叔胺。

芳香族叔胺与亚硝酸作用，则发生环上亚硝化反应，生成对亚硝基取代产物。例如：

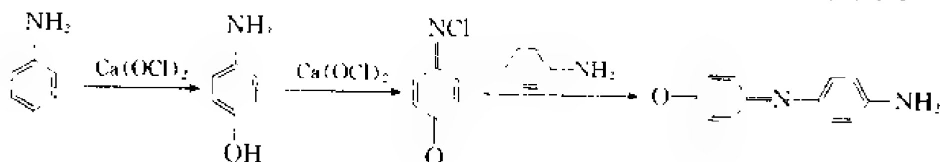


综上所述，可以利用亚硝酸与伯、仲、叔胺反应的不同，来鉴别伯、仲、叔胺。

亚硝基化合物一般都具有致癌毒性。

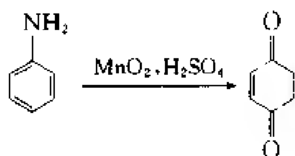
15.8.6 氧化

芳胺，尤其是伯芳胺，极易氧化。苯胺放置时，就能因空气氧化而颜色变深，由无色透明液体逐渐变为黄色、浅棕色以至红棕色。苯胺的氧化反应很复杂。例如，苯胺遇漂白粉溶液即呈明显的紫色（含有具醌型结构的化合物），可利用来检验苯胺。其反应可能如下式所示：



苯胺用重铬酸钠或三氯化铁等氧化剂氧化可得黑色染料——苯胺黑，它也是具有复杂醌型结构

的化合物。如将苯胺用二氧化锰及硫酸氧化，则主要生成苯醌(见 11.8)。

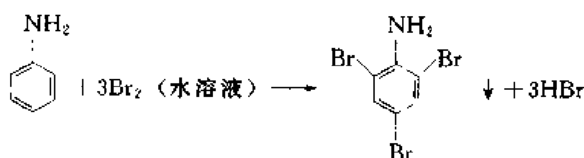


其他芳胺的氧化反应也都很复杂。

15.8.7 芳环上的取代反应

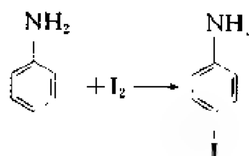
氨基是很强的邻对位定位基，在邻、对位上容易发生亲电取代反应。

(1) 卤化 苯胺在水溶液中与卤素的反应非常快，溴化生成 2,4,6-三溴苯胺，氯化生成 2,4,6-三氯苯胺。

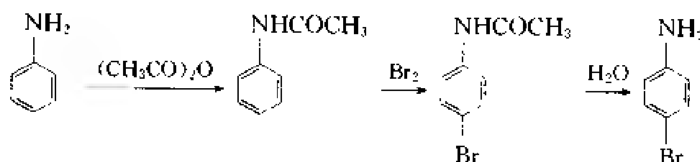


2,4,6-三溴苯胺的碱性很弱，在水溶液中不能与氢溴酸成盐，因而生成白色沉淀。这个反应常被用来检验苯胺的存在，也可用作苯胺的定量分析。

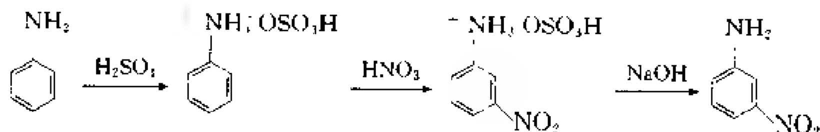
苯胺与碘作用时，则只能得到一元碘化物。



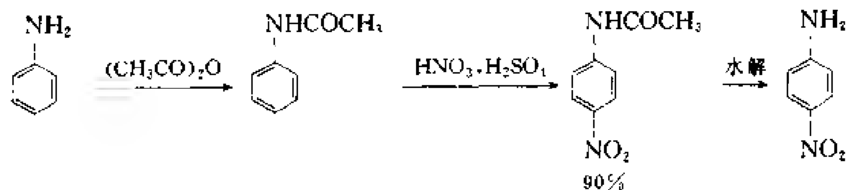
如果要制备苯胺的一元溴化物，必须使苯胺先乙酰化，生成的乙酰苯胺再溴化，可得主要产物对溴乙酰苯胺，然后水解即得对溴苯胺。



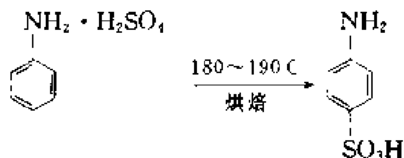
(2) 硝化 苯胺硝化时，因硝酸有氧化作用，故有氧化反应相伴发生。为了避免苯胺被氧化，可将苯胺溶解于浓硫酸，使之先生成苯胺硫酸盐后再硝化。因为$-NH_3^+$是间位定位基，并能使苯环稳定，不至于被硝酸氧化，故硝化的主要产物是间位取代物。取代产物最后再与碱作用，则得到间硝基苯胺。



也可以采用氨基的乙酰化来“保护氨基”以避免苯胺被氧化。乙酰苯胺硝化主要生成对硝基乙酰苯胺，经水解即得对硝基苯胺。



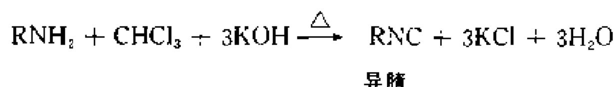
（3）磺化　苯胺与浓硫酸混合，可生成苯胺硫酸盐。苯胺硫酸盐在180～190℃烘焙，即得对氨基苯磺酸（烘焙法）。



对氨基苯磺酸分子中同时具有酸性的磺酸基和碱性的氨基，它们之间可以中和成盐。这种在分子内形成的盐称为内盐。

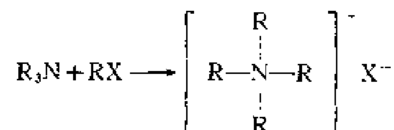
15.8.8　伯胺的异腈反应

伯胺与氯仿和强碱的醇溶液加热，则生成具有恶臭的异腈。这是所有伯胺（包括芳胺）所特有的反应，可作为鉴别伯胺的方法。



15.9　季铵盐和季铵碱

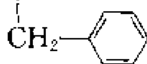
叔胺与卤烷作用生成季铵盐。



季铵盐是结晶固体，它具有盐的性质，溶于水，而不溶于非极性的有机溶剂。季铵盐在加热时分解，生成叔胺和卤烷。



具有长碳链的季铵盐可作为阳离子型表面活性剂。例如，溴化二甲基苄基十二烷基铵 $[(CH_3)_2N—C_{12}H_{25}]^+ Br^-$ 是具有去污能力的表面活性剂，也是具有强的杀菌能力的消毒剂。



凡能降低溶剂表面张力的物质，称为表面活性剂，它们可以用作洗涤剂、乳化剂、润湿剂等。表面活性剂一般都含有一个具有水溶性的亲水基——如羧基、磺酸基、羟基等，和一个具油溶性的憎水基——一般都是十个碳以上的长链烃基。表面活性剂的作用是和亲水基、憎水基的存在分不开的。例如，硬脂酸钠（肥皂的成分）分子中的 $C_{17}H_{35}$—是一个憎水基，$—COO^-$ 是亲水基。又如，含有长碳链烃基的十二烷基苯磺酸钠分子中，$C_{12}H_{25}—C_6H_4—$ 是憎水基，$—SO_3^-$ 是亲水基。这两个化合物都具有表面活性的作用，它们的有效部分都是阴

离子，因此它们属于阴离子型表面活性剂。

具有长碳链的季铵盐，例如，上面提到的 $[(CH_3)_2—\overset{|}{N}(CH_2C_6H_5)—C_{12}H_{25}]^+Br^-$ 分子中含有一个长碳链 $C_{12}H_{25}$— 憎水基，但另一端，取代铵基的 $\rightarrow\overset{|}{N}—$ 却是亲水基，所以它也是表面活性剂，但它的有效部分是阳离子，所以它属于阳离子型表面活性剂。

此外，还有非离子型表面活性剂，例如，$C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_n-H$（可由十二醇和环氧乙烷加成得到）分子中的长碳链 $C_{12}H_{25}$—是憎水基，而醚键相结合的长链—$O(CH_2CH_2O)_n-H$ 则是亲水基。

季铵盐与伯、仲、叔胺的盐不同，它与强碱作用时，不能使胺游离出来，而是得到含有季铵碱的平衡混合物。

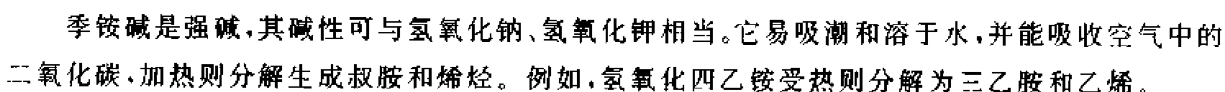
$$R_4N^+X^- + KOH \rightleftharpoons R_4N^+OH^- + KX$$

这个反应在强碱的醇溶液中进行，则由于碱金属的卤化物（如碘化钾）不溶于醇而沉淀析出，使平衡破坏，反应向右进行而生成季铵碱。

如用氢氧化银，反应也能顺利进行。例如：

$$(CH_3)_4N^+I^- + AgOH \rightleftharpoons (CH_3)_4N^+OH^- + AgI\downarrow$$

季铵碱是强碱，其碱性可与氢氧化钠、氢氧化钾相当。它易吸潮和溶于水，并能吸收空气中的二氧化碳，加热则分解生成叔胺和烯烃。例如，氢氧化四乙铵受热则分解为三乙胺和乙烯。



$$CH_3CH_2\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_3\ OH^- \xrightarrow{\triangle} CH_2=CH_2 + (CH_3CH_2)_3N + H_2O$$

这是由于氢氧根离子进攻 β 氢原子，发生了双分子消除反应(E2)的缘故。

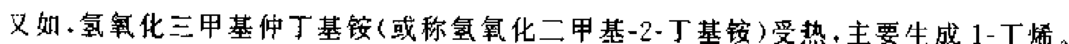


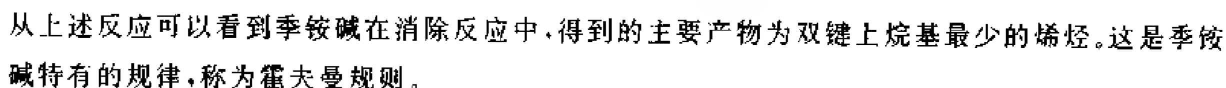
$$HO^- \ H—CH_2—CH_2—\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_3 \longrightarrow \overset{\delta^-}{HO}\cdots H\cdots CH_2=CH_2\cdots\overset{\delta^+}{N}(CH_2CH_3)_3$$

过渡态

$$\longrightarrow H_2O + CH_2=CH_2 + (CH_3CH_2)_3N$$

又如，氢氧化三甲基仲丁基铵（或称氢氧化三甲基-2-丁基铵）受热，主要生成 1-丁烯。





$$[CH_3—CH_2—\underset{N(CH_3)_3}{CH}—CH_3]^+OH^- \xrightarrow{\triangle} (CH_3)_3N + \underset{95\%}{CH_3CH_2-CH=CH_2} + \underset{5\%}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

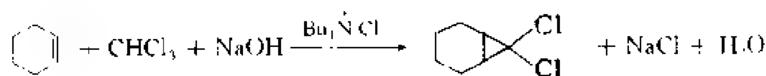
从上述反应可以看到季铵碱在消除反应中，得到的主要产物为双键上烷基最少的烯烃。这是季铵碱特有的规律，称为霍夫曼规则。

如果季铵碱的烃基上没有 β 氢原子，则加热时生成叔胺和醇。例如：

$$(CH_3)_4N^+OH^- \xrightarrow{\triangle} (CH_3)_3N + CH_3OH$$

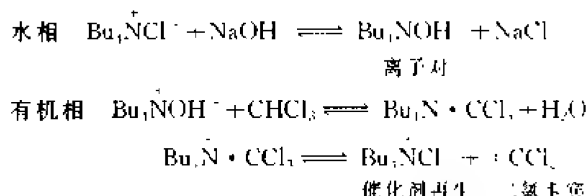
季铵盐的相转移催化作用：相转移催化作用，是指一种催化剂能加速或者能使分别处于互不相溶的两种溶剂（液液两相体系或液固两相体系）中的物质发生作用。其中季铵盐价格便宜、使用范围广，是最常用的相转移催化剂。

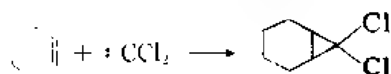
含有长碳链的季铵盐（一般含 $C_{15}\sim C_{25}$）可产生较好的催化效果，如氯化甲基三正辛基铵、氯化四正丁基铵、氯化三乙基苄基铵等。季铵盐的用量仅为作用物的 0.05mol 以下。因为季铵盐在有机相和水相中都有一定的溶解性，它可使某一负离子从一个相（如水相）转移到另一相（如有机相）中促使反应发生。例如：



7,7-二氯[4.1.0]庚烷

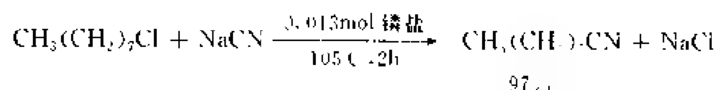
浓的氢氧化钠溶液和氯仿及环己烯互不相溶。但加入季铵盐催化剂氯化正丁基铵后,此反应即可顺利进行:



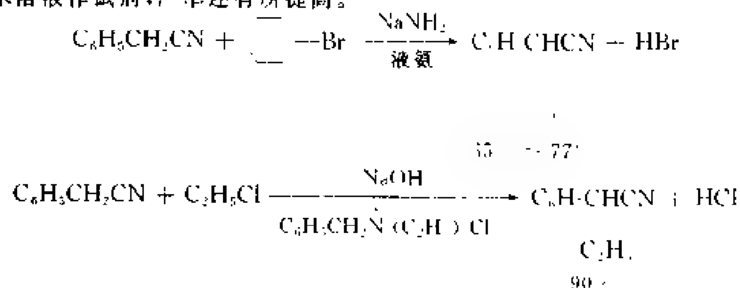


首先季铵盐在水相中和OH^-离子形成了"离子对"而将其转移到有机相,而且在有机相中OH^-的反应活性比起它在水相中要强(水相中OH^-被溶剂化的水所包围,负离子OH^-和溶剂水形成氢键从而使其亲核性和碱性有所下降)。它立即和氯仿起反应生成二氯卡宾。同时催化剂得以再生,因此只须用少量的相转移催化剂。产生的二氯卡宾再和环己烯反应得到产物7,7-二氯[4.1.0]庚烷。

又如,一氯辛烷与氰化钠的水溶液放在一起煮沸两星期也不发生反应。加入少量鏻盐$Bu_3\overset{+}{P}(CH_2)_{15}CH_3Br^-$催化剂,反应在两小时内即可完成。



再如,含活泼氢的简单的酮、氰等化合物进行烷基化反应,需用很强的碱试剂(如$NaNH_2$);而在相转移催化作用下,可用NaOH水溶液作试剂,产率还有所提高。



冠醚也可以用作相转移催化剂。但缺点是成本高、毒性较大。相转移催化具有反应条件缓和、操作简便、可缩短反应时间,反应得率较高,且可避免使用价昂的试剂或溶剂等优点。无论在实验室或工业上都有很高的适用价值。

(三)腈和异腈

15.10 腈

腈可以看作是氢氰酸(H—C≡N:)分子中的氢原子被烃基取代后的生成物。它们的通式是RCN(或ArCN)。氰基中的碳原子和氮原子都是sp杂化的,碳氮之间,除了$C_{sp}-N_{sp}\ \sigma$键外,还有

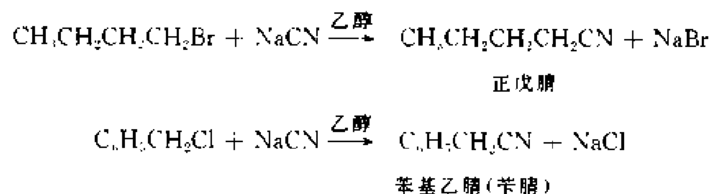
两个由 p 轨道交盖而成的 $C_p-N_p\pi$ 键。氮原子还有一对未共用电子在 sp 轨道上。腈的命名常按照腈分子中所含碳原子数目而称为某腈；或以烷烃为母体，氰基作为取代基，称为氰基某烷。例如：



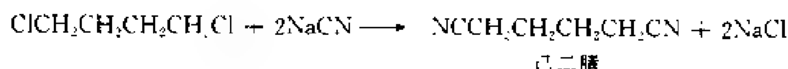
乙腈（或氰基甲烷）　丙腈（或氰基乙烷）　苯基乙腈（或苄腈）

15.10.1　腈的制法

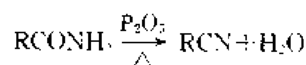
腈可由卤烷与氰化钠（或氰化钾）作用制得[见 9.1.4(1)]。例如：



这个反应在有机合成上常被用来增长碳链。二元腈亦可由二卤烷与氰化钠（或氰化钾）作用制得。例如：



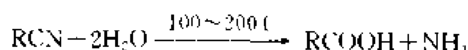
酰胺或羧酸的铵盐与五氧化二磷共热时，则失水生成腈。



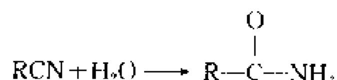
15.10.2　腈的性质

低级腈为无色液体，高级腈为固体。腈分子中的碳氮键有较大的极性，如乙腈的偶极矩为 4.0D $\left(CH_3-C\equiv N:\right)$，它也具有较大的介电常数(38.8)，乙腈不仅可以与水混溶，而且可以溶解许多无机盐类。它也可以溶于一般有机溶剂，如乙醚、氯仿、苯等，所以乙腈是个很好的有机溶剂。随着相对分子质量的增加，丙腈、丁腈在水中的溶解度迅速减低，丁腈以上的腈类就难溶于水。

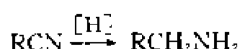
腈在酸或碱催化下，在较高温度（约 100～200℃）和较长时间（数小时）加热下，水解生成羧酸。



在酸催化下，得到的是羧酸和铵盐；在碱催化下，得到的是羧酸盐和氨。一般认为这个反应先生成酰胺，但这个中间体在此反应条件下不能分离得到。如果控制合适的反应条件，例如，在浓硫酸（在室温下）、氢氧化钠溶液或含有 6%～12%过氧化氢的氢氧化钠溶液作用下，都可使腈的水解停留在酰胺阶段。



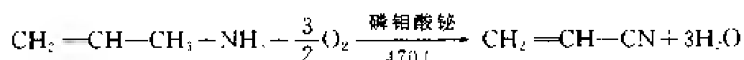
腈加氢或还原而生成伯胺，这是伯胺的制备方法之一（见 15.6.3）。



15.11 丙烯腈

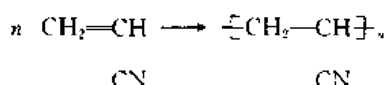
丙烯腈是无色液体，沸点 78℃。它是合成纤维和合成橡胶的单体，又是重要的有机合成原料。

丙烯腈可由乙炔和氰化氢在氯化亚铜催化下加成而制得(见 4.5)。还可以由丙烯、氨、空气的混合物在磷钼酸铋(催化剂)存在下加热而制得。



这个反应称为氨化氧化法(简称氨氧化法)，它是目前丙烯腈的主要生产方法。

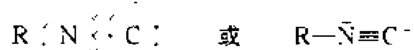
丙烯腈在引发剂(如过氧化苯甲酰)存在下，可聚合而成聚丙烯腈。



聚丙烯腈纤维称为腈纶，又称人造羊毛。这种合成纤维有强度高、保暖性好、耐日光、耐酸和耐溶剂等特性。丙烯腈还能与其他化合物共聚，例如，丁腈橡胶是由丙烯腈和 1,3-丁二烯共聚而成。它具有耐油、耐寒和耐溶剂等特性(见 4.9)。

15.12 异腈

异腈又称为胩，它的通式为 RNC。腈和异腈是同分异构体。在腈分子中，氰基的碳原子和烃基相连，而在异腈分子中，氮原子和烃基相连。异腈具有下列结构：



也可以用下列共振结构式来表示它的结构：

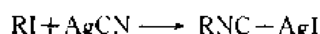


异腈的命名是按照烷基中所含碳原子的数目而称为某胩(或称异氰基某烷)。例如：



15.12.1 异腈的制法

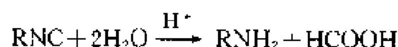
异腈可由碘烷与氰化银在乙醇溶液中加热制得，主要产物是异腈，但其中也含有少量的腈。



伯胺与氯仿及氢氧化钾的醇溶液作用，也能生成异腈(见 15.8.8)。

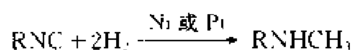
15.12.2 异腈的性质

异腈是具有毒性和恶臭的液体。它对碱相当稳定，但容易被稀酸水解而生成甲酸和比异腈少一个碳原子的伯胺。

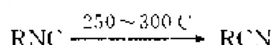


从这个反应证明异氰基中的氮原子是直接与烃基的碳原子相连的。

异腈还原或催化加氢，则生成仲胺。

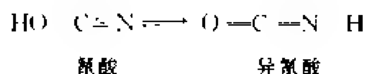


将异腈加热到250～300℃，则发生异构化而转变成相应的腈。



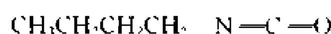
15.13 异氰酸酯

一般认为氰酸和异氰酸是互变异构体，在平衡时以生成异氰酸为主。

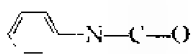


异氰酸酯结构为：R—N═C═O；而相当于氰酸的酯，迄今尚未发现。

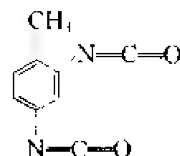
异氰酸酯的命名与羧酸酯的命名相似，称为异氰酸某酯。例如：



异氰酸丁酯



异氰酸苯酯



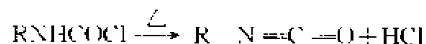
甲苯-2,4-二异氰酸酯

(2,4-二异氰酸甲苯酯)

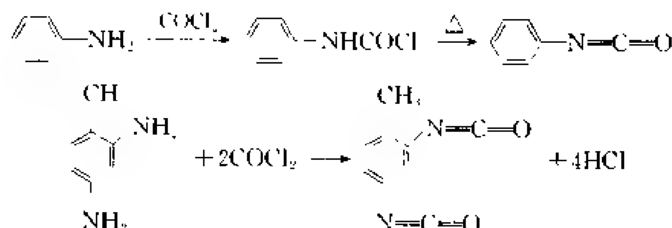
在异氰酸酯中，以芳香族异氰酸酯较为重要。

光气与伯胺作用，先生成氨基甲酰氯，后者受热即分解而得异氰酸酯。



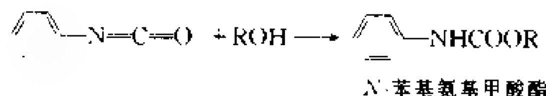


例如：

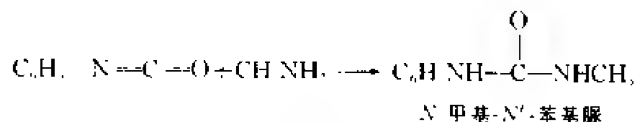


异氰酸酯是难闻的催泪性液体。异氰酸酯分子中有一个碳原子和两个双键相连，与烯酮的结构相似。它的化学性质活泼，可与水、醇、胺等具有活泼氢的各类化合物发生反应。例如：





N-苯基氨基甲酸酯

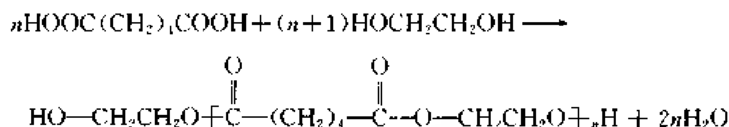


N-甲基-N'-苯基脲

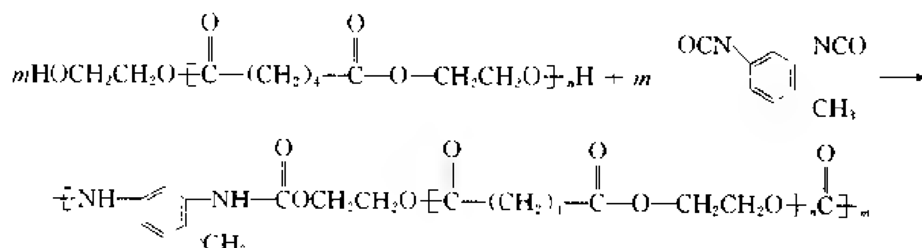
异氰酸苯酯生成的N-苯基氨基甲酸酯和N,N'-二取代脲都具有一定的熔点，可用来鉴定醇类、酚类和伯、

仲胺。

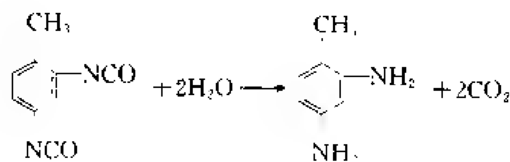
二异氰酸酯与二元醇可生成聚氨基甲酸酯类高分子化合物(即聚氨酯类树脂)。例如,先将己二酸与乙二醇缩聚而成聚酯。



这种相对分子质量较低的聚酯的两端带有两个羟基,可以把它作为二元醇,再和甲苯-2,4-二异氰酸酯作用,制得聚氨基甲酸酯树脂。这种高聚物是很好的弹性体,所以也是一种合成橡胶,叫做聚氨基甲酸合成橡胶,具有耐磨和抗油的优异性能,有些国家已用于生产轮胎。



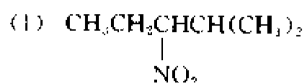
如果要生产泡沫塑料,可在制备过程中加入少量水于二元醇中,则在聚合时少量二异氰酸苯酯也可与水作用,生成二元胺和二氧化碳。



当产品聚合固化时,CO_2 形成的小气泡留在高分子聚合体中,即成海绵状的泡沫塑料。

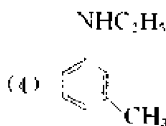
习　　题

1. 命名下列化合物:

(1) 

(2) 

(3) $CH_3NHCH(CH_3)_2$

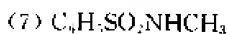
(4) 

(5) 

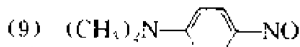
(6) 

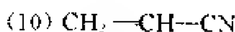
(7) $C_6H_5SO_2NHCH_3$

(8) 

(9) 

(10) 





2. 写出下列化合物的构造式:

(1) 间硝基乙酰苯胺

(2) 甲胺硫酸盐

(3) N-甲基-N-乙基苯胺

(4) 对甲苄胺

(5) 1,6-己二胺　　　　　　　　(6) 甲胩(异氰基甲烷)

(7) β 萘胺　　　　　　　　(8) 异腈酸苯酯

3. 用化学方法区别下列各组化合物:

(1) 乙醇、乙醛、乙酸和乙胺

(2) 邻甲苯胺、*N*-甲基苯胺和 *N*,*N*-二甲基苯胺

(3) 乙胺和乙酰胺

(4) 环己烷和苯胺

4. 试用化学方法分离下列各组化合物:

(1) $CH_3(CH_2)_2NO_2$、$(CH_3)_3CNO_2$ 和 $CH_3(CH_2)_2NH_2$

(2) 苯酚、苯胺和对氨基苯甲酸

(3) 正己醇、2-己酮、三乙胺和正己胺

5. 比较下列各组化合物的碱性,试按碱性强弱排列之。

(1) CH_3CONH_2、CH_3NH_2、NH_3 和 ⟨苯环⟩—NH_2

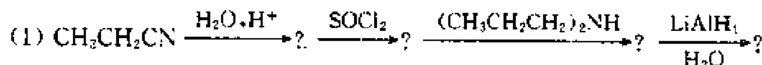
(2) 对甲苯胺、苄胺、2,4 二硝基苯胺和对硝基苯胺

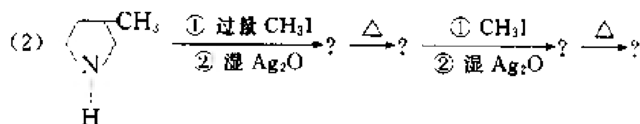
(3) 苯胺、甲胺、三苯胺和 *N*-甲基苯胺

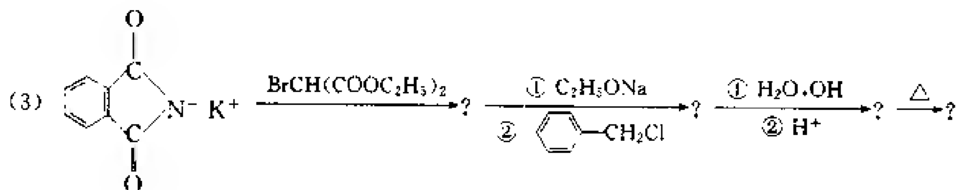
(4) NH_2 苯环、NH_2 环己烷 和 $NHCOCH_3$ 苯环

(5) 1,2,3,4-四氢喹啉(N—H) 和 1,2,3,4-四氢异喹啉(NH)

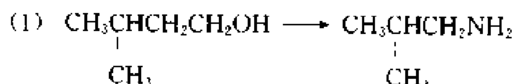
6. 完成下列各反应式:

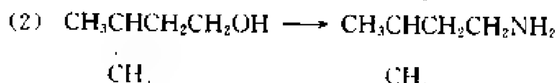


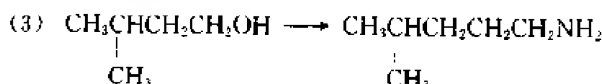




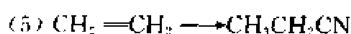
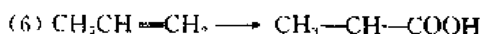
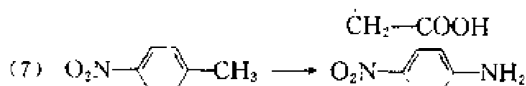
7. 完成下列转化:



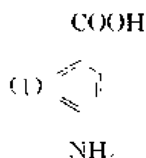
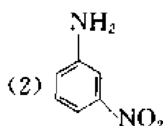
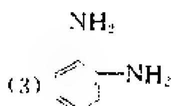
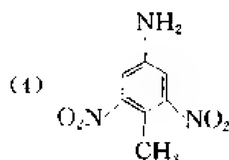
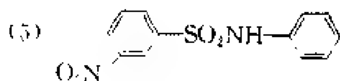
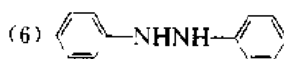
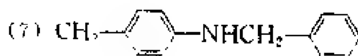
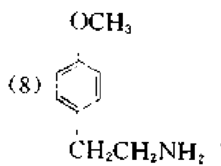
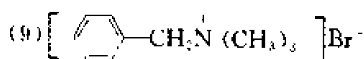
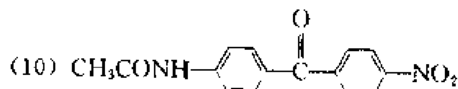






8. 以苯、甲苯及三个碳以下的有机化合物为原料，合成下列化合物：

9. 由对氯甲苯合成对氯间氨基苯甲酸有下列三种可能的合成路线：

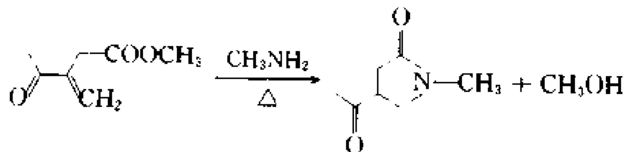
(1)先硝化，再还原，然后氧化；

(2)先硝化，再氧化，然后还原；

(3)先氧化，再硝化，然后还原。

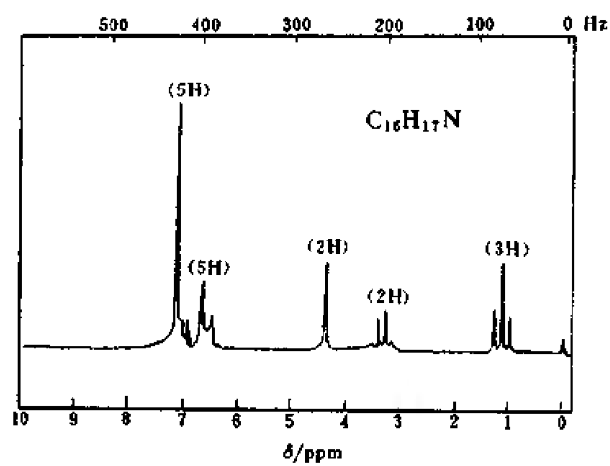
其中哪一种合成路线最好？为什么？

10. 写出下面反应过程。



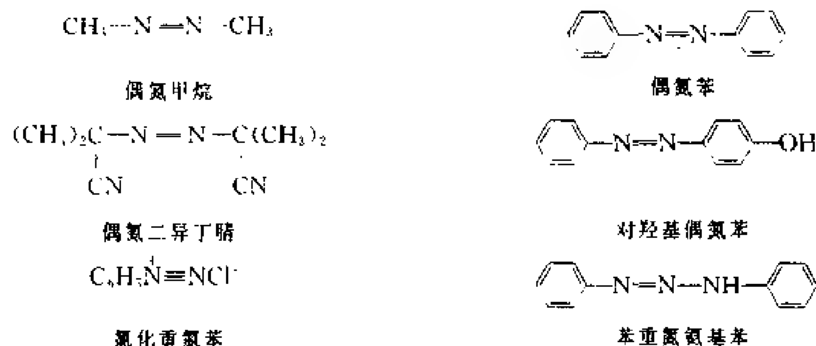
11. 某碱性化合物 A(C_5H_9N)经臭氧化再水解，得到的产物中有一种是甲醛。A 经催化加氢得 B($C_5H_{11}N$)。B 也可由戊酰胺和溴的氢氧化钠溶液反应得到。A 和过量的碘甲烷作用，能生成盐 C($C_8H_{16}IN$)。该盐和湿的氧化银反应并加热分解得到 D(C_5H_8)。D 和丁炔二酸二甲酯加热反应得 E($C_{11}H_{12}O_4$)。E 在钯存在下脱氢生成邻苯二甲酸二甲酯。试推测 A、B、C、D 和 E 的结构，并写出各步反应式。

12. 化合物(A)的分子式为 $C_{15}H_{17}N$，用苯磺酰氯和 KOH 溶液处理，它没有作用，这混合物酸化后得一澄清的溶液。(A)的核磁共振谱图如下。试推导化合物(A)的结构。


500
400
300
200
100
0 Hz
(5H)
$C_{16}H_{17}N$
(5H)
(2H)
(2H)
(3H)
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
δ/ppm

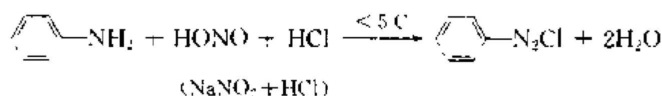
第十六章　重氮化合物和偶氮化合物

重氮化合物和偶氮化合物分子中都含有$-N_2-$官能团。$-N_2-$官能团的两端都和基团碳原子直接相连的化合物称为偶氮化合物；如果一端与非碳原子直接相连的化合物则称为重氮化合物。例如：



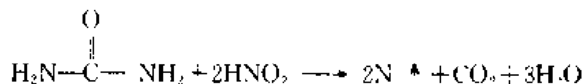
16.1　重氮化反应

伯芳胺在低温及强酸（主要是盐酸或硫酸）水溶液中，与亚硝酸作用生成重氮盐的反应称为重氮化反应。例如，苯胺在盐酸溶液中与亚硝酸钠在低温下作用，生成氯化重氮苯（或称重氮苯盐酸盐）。

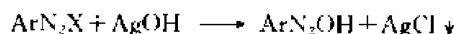


如果以硫酸代替盐酸，则得到重氮苯酸式硫酸盐（简称重氮苯硫酸盐）$C_6H_5-N_2HSO_4$。

重氮化反应的操作一般是先将伯芳胺溶于盐酸（或硫酸）中，在冰冷却下保持温度在0～5℃之间，然后在搅拌情况下逐渐加入亚硝酸钠溶液。反应时，酸的用量要过量，一般用量在2.5～3 mol之间，其中一摩尔是用来和亚硝酸钠作用产生亚硝酸，另一摩尔用来和产物结合，多下来的酸是使溶液保持一定的酸度，以避免生成的重氮盐与未起反应的芳胺发生偶合反应。亚硝酸不能过量，因为它的存在会加速重氮盐本身的分解。当反应混合物使淀粉碘化钾试纸呈蓝紫色时即为反应终点。过量的亚硝酸可以加入尿素来除去。



重氮盐能和湿的氢氧化银作用，生成一个类似季铵碱的强碱——氢氧化重氮化合物。



因此，重氮盐和铵盐相似，其结构式可表示为：$[ArN^+\equiv N]X^-$或简写成$ArN_2^+X^-$。已知重氮正离子的两个氮原子和苯环相连的碳原子是线型结构，而且两个氮原子的π轨道和苯环的π轨道形成离域的共轭体系，其结构如图16-1所示。

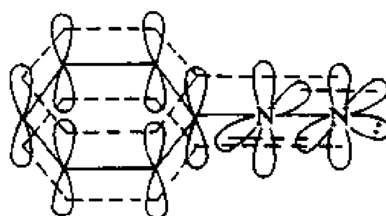


图 16-1　苯重氮离子的结构

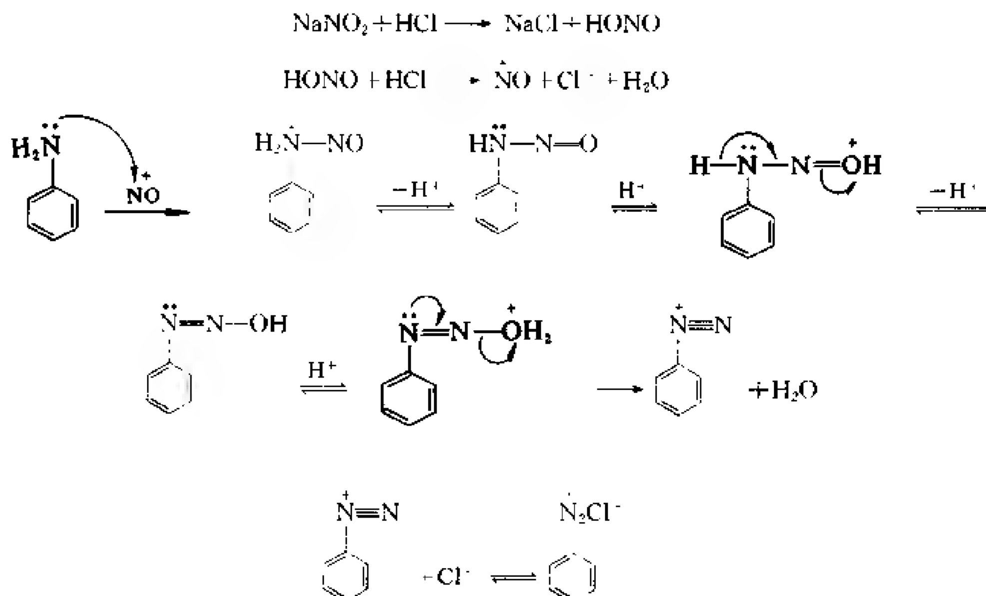
重氮正离子还可以用下列两个主要的共振结构式的叠加来表示：



重氮盐具有盐的性质，它易溶于水，不溶于有机溶剂，在水溶液中能离解成正离子 ArN_2^+ 和负离子 X^-。干燥状态的重氮盐极不稳定，当受热或震动时，易发生爆炸。只有在冷的水溶液中，它们才比较稳定，但在温度较高时，就容易分解。有许多重氮盐在室温就要分解，所以重氮化反应一般都保持在较低温度下进行。

重氮盐的稳定性和苯环上的取代基以及重氮盐中的酸根有关。取代基为卤素、硝基、磺酸基等时会增加重氮盐的稳定性。例如，对硝基苯胺和对氨基苯磺酸生成的重氮盐就比较稳定。芳基重氮硫酸盐又比盐酸盐稳定。如果是氟硼酸的重氮盐就很稳定，只有在高温下才会分解。一般的重氮化反应都在水溶液中进行，得到的重氮盐往往不须从水溶液中分离，而可直接应用于下一步的合成反应中。

重氮化反应的历程一般认为是：



16.2　重氮盐的性质及其在合成上的应用

重氮盐的化学性质非常活泼，可以把它的许多化学反应归纳成两大类：

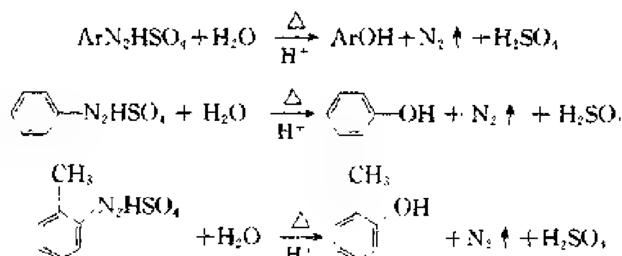
(1) 放出氮的反应——重氮基被取代的反应；

（2）保留氮的反应——还原反应和偶合反应。

16.2.1 放出氮的反应

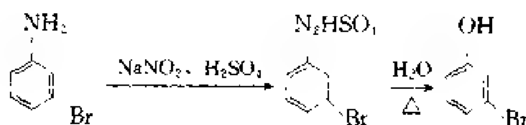
重氮盐中的重氮基可以被羟基、氢、卤素、氰基等原子或基团取代，在反应中同时有氮气放出。这个重氮基被取代的反应在有机合成中非常有用，通过它即可将芳环上的氨基转化成许多其他基团。

（1）被羟基取代 将重氮盐的酸性水溶液加热，即发生水解，放出氮气，并有酚生成。例如：

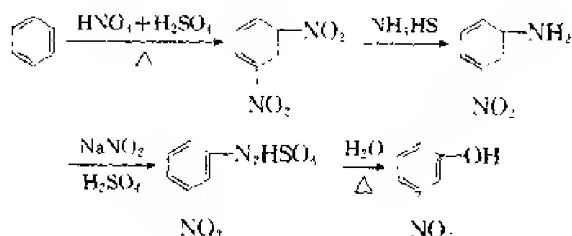


这个反应一般是用重氮硫酸盐，在较浓的强酸溶液（如40%～50%硫酸）中进行，这样可以避免反应生成的酚与未反应的重氮盐发生偶合反应。如果用重氮苯盐酸盐，则时常有副产物氯苯生成。

在有机合成上常通过生成重氮盐的途径而使氨基转变成羟基，由此来制备一些不能由芳磺酸盐碱熔而制得的酚类。例如，间溴苯酚不宜用间溴苯磺酸钠碱熔制取，因为溴原子也会在碱熔时水解。因此在有机合成上可用间溴苯胺经重氮化、水解而制得间溴苯酚。

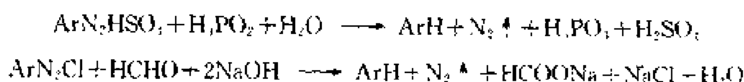


又如，从苯制取间硝基苯酚，不能由苯制取苯酚后再硝化得到，也不能由苯经硝化、磺化后碱熔制取，因此只得采取从苯制成间二硝基苯，再经部分还原、重氮化、水解而得。



本反应和磺化碱熔法相比较，不但路线长，而且产率也不高，因此通常不用于制取苯酚。只有当用磺化碱熔法制取酚受到限制时才采用本方法。

（2）被氢原子取代 重氮盐与还原剂次磷酸（H_3PO_2）或氢氧化钠-甲醛溶液作用，则重氮基可被氢原子所取代。



重氮盐与乙醇作用，重氮基也可被氢原子取代，但往往有副产品醚生成。如果用甲醇代替

乙醇，醚的生成量很大。



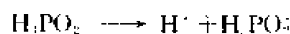
$$ArN_2HSO_4+C_2H_5OH \longrightarrow ArH+N_2\uparrow+CH_3CHO+H_2SO_4$$



$$ArN_2HSO_4+C_2H_5OH \longrightarrow ArOC_2H_5+N_2\uparrow+H_2SO_4$$

由于重氮盐是由伯胺制得的，本反应提供了一个从芳环上除去$-NH_2$的方法，所以这个反应又称为脱氨基反应。

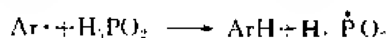
其反应历程可能为：



$$H_3PO_2 \longrightarrow H^++H_2PO_2^-$$



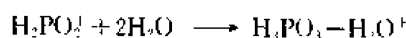
$$ArN_2^++H_2PO_2^- \longrightarrow Ar\cdot+N_2\uparrow+H_2\dot{P}O_2$$



$$Ar\cdot+H_3PO_2 \longrightarrow ArH+H_2\dot{P}O_2$$

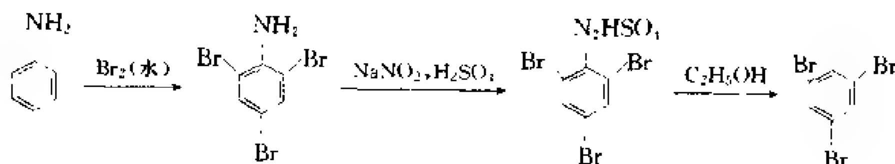


$$H_2\dot{P}O_2+ArN_2^+ \longrightarrow Ar\cdot+N_2\uparrow+H_2PO_2^+$$

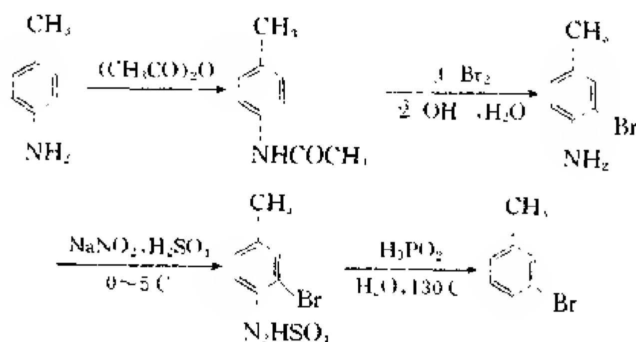


$$H_2PO_2^++2H_2O \longrightarrow H_3PO_3+H_3O^+$$

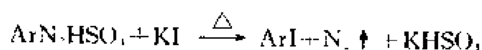
利用脱氨基反应，我们可以在苯环上先引入一个氨基，借助于氨基的定位效应来引导亲电取代反应中取代基进入苯环的位置，然后再把氨基除去。例如，要合成三个溴原子互为间位的1,3,5-三溴苯，已知由苯直接溴化不可能得到这个化合物，但苯胺容易溴化而生成2,4,6-三溴苯胺，这个化合物的三个溴原子是互为间位的。因此，我们可以先使苯通过硝基苯还原得苯胺，苯胺溴化后再通过重氮盐而除去氨基，即可以达到合成1,3,5-三溴苯的目的。



又例如，间溴甲苯不能直接从甲苯溴化制取，也不能从溴苯烷基化制取，因为甲基和溴原子都是邻对位定位基，只能得到邻位或对位产物。若以对甲苯胺为原料，通过下列各步反应，则可制取间溴甲苯。

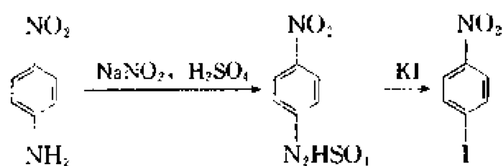


（3）被卤原子取代 重氮盐的水溶液和碘化钾一起加热，重氮基即被碘所取代，生成碘化物并放出氮气，这是将碘原子引入苯环的一个好方法，产率高。

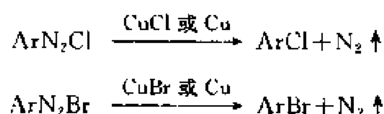


$$ArN_2HSO_4+KI \xrightarrow{\triangle} ArI+N_2\uparrow+KHSO_4$$

例如：



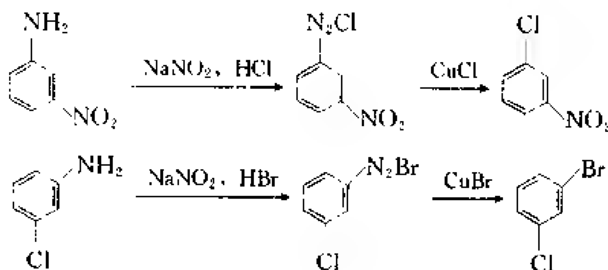
碘代反应的研究指出，本反应属于S_N1历程。相对说来Cl^-和Br^-的亲核能力较弱，因此KCl和KBr就难于进行上述反应，要发生该反应常常需要有亚铜盐作为催化剂。例如在氯化亚铜的浓盐酸溶液或溴化亚铜的浓氢溴酸溶液存在下，其相应重氮盐能受热后转变成氯代或溴代芳烃。这个反应称为桑德迈尔反应。如改用铜粉为催化剂，反应也可进行，但产率低，这个反应称为伽特曼反应。



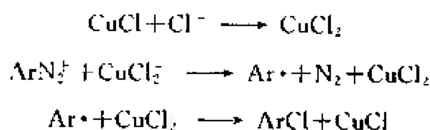
$$ArN_2Cl \xrightarrow{CuCl\text{或}Cu} ArCl + N_2\uparrow$$

$$ArN_2Br \xrightarrow{CuBr\text{或}Cu} ArBr + N_2\uparrow$$

例如：



现在认为此反应属自由基反应历程：

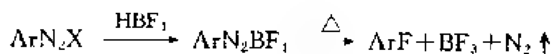


$$CuCl + Cl^- \longrightarrow CuCl_2^-$$

$$ArN_2^+ + CuCl_2^- \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + CuCl_2$$

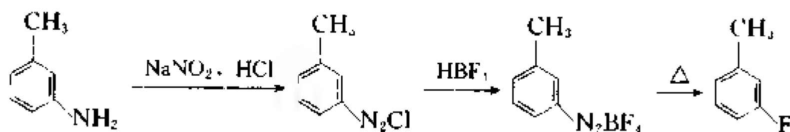
$$Ar\cdot + CuCl_2 \longrightarrow ArCl + CuCl$$

芳香族氟化物也可由此方法制备，但重氮基被氟原子取代的方法和其他卤原子不一样，必须将氟硼酸加到重氮盐溶液中，使生成重氮盐氟硼酸沉淀，经分离并干燥后再小心加热，即逐渐分解而制得相应的芳香族氟化物。

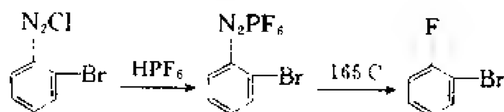


$$ArN_2X \xrightarrow{HBF_4} ArN_2BF_4 \xrightarrow{\triangle} ArF + BF_3 + N_2\uparrow$$

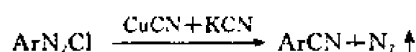
例如：



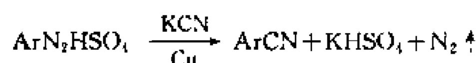
这是一个将氟原子引入苯环的常用方法，俗称希曼反应。近年来报导用重氮氟磷酸盐可代替重氮氟硼酸盐，由于前者水溶性更小，因而产率较高。例如：

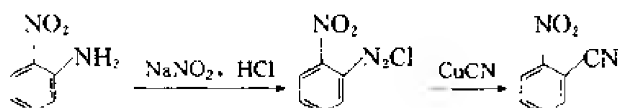


(4) 被氰基取代　重氮盐与氰化亚铜的氰化钾水溶液作用（桑德迈尔反应）或在铜粉存在下和氰化钾水溶液作用（伽特曼反应），则重氮基可被氰基取代，生成芳腈。

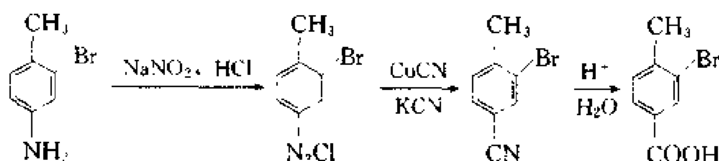


例如：



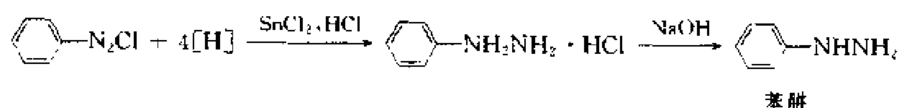


氰基可以通过水解而成羧基，因此这也是通过重氮盐在苯环上引入羧基的一个较好的方法。例如：

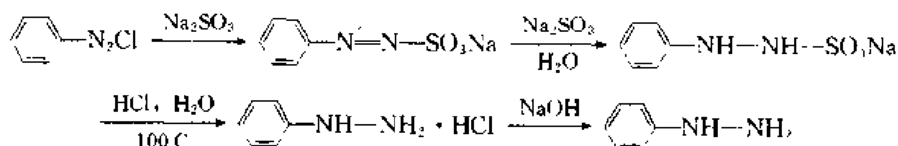


16.2.2　保留氮的反应

(1) 还原反应　重氮盐以氯化亚锡和盐酸（或亚硫酸钠）还原，可得到苯肼盐酸盐，再加碱即得苯肼。苯肼是常用的羰基试剂，也是合成药物和染料的原料。

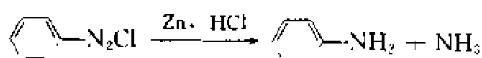


若以亚硫酸钠为还原剂，反应过程如下：

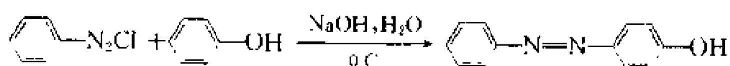


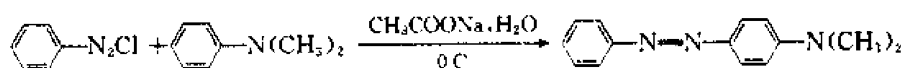
苯肼是无色液体，沸点 241℃，熔点 19.8℃，不溶于水，在空气中很容易被氧化而呈深黑色。苯肼毒性较大，使用时应特别注意。

如用较强的还原剂（如锌和盐酸）则生成苯胺和氨。



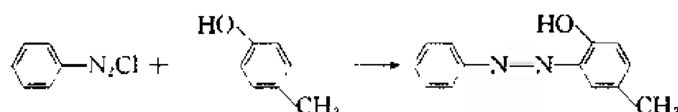
(2) 偶合反应　重氮盐与酚或芳胺作用，此处重氮正离子作为亲电试剂，对芳环上进行亲电取代反应，由偶氮基—N=N—将两个分子偶联起来，生成有颜色的偶氮化合物，这个反应称为偶合反应或偶联反应。参加偶合反应的重氮盐，称为重氮组分，与其偶合的酚和芳胺叫做偶联组分。偶合反应是制备偶氮染料的基本反应。例如：



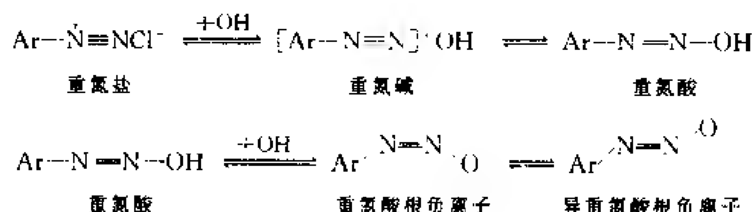


对-(*N*,*N*-二甲氨基)偶氮苯(黄色)

重氮正离子 ArN_2^+ 是一个弱的亲电试剂（比 NO_2^+、SO_3 等亲电试剂弱得多），因此只能与活泼的芳香族化合物（酚或芳胺）作用，ArN_2^+ 进攻到酚羟基或二甲氨基的对位，发生亲电取代反应而生成相应的偶氮化合物。如果对位已有其他基团占据，则在邻位发生偶合。例如：

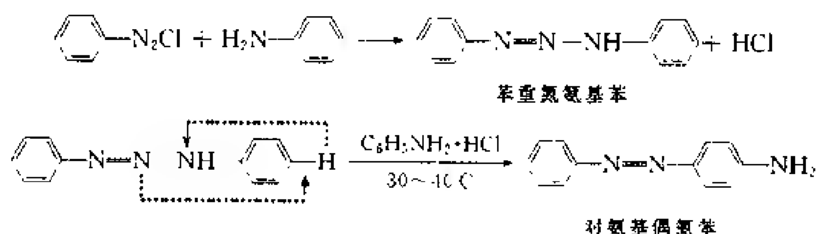


重氮盐和酚的偶合反应一般是在弱碱性溶液中进行，因为在碱性溶液中酚成为苯氧基负离子 $C_6H_5O^-$，更易发生亲电取代反应（见 6.5.1），故而有利于偶合反应的进行。如果溶液的碱性太强（pH>10），则对反应不利，因为在此条件下重氮盐将与碱作用生成不能进行偶合反应的重氮酸或重氮酸根负离子。

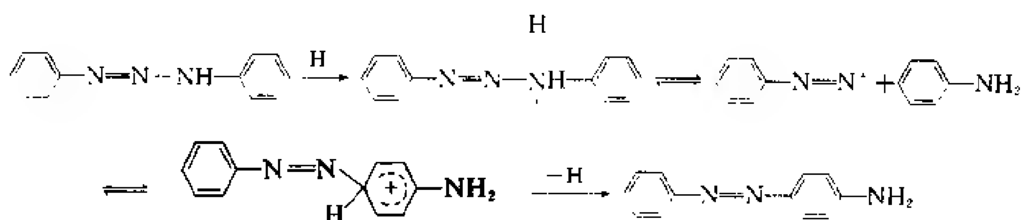


重氮盐与芳胺的偶合反应是在弱酸性或中性溶液（pH=5～7）中进行，而不宜在强酸性溶液中进行，这是因为在强酸性溶液中，胺成为铵盐，$-\overset{+}{N}H_3$是一个强的间位定位基，它使苯环电子云密度降低，就不利于偶合反应的发生。

重氮盐与伯芳胺或仲芳胺发生偶合反应，可以是苯环上的氢原子被取代，也可以是氨基上的氢原子被取代。例如，氯化重氮苯与苯胺偶合，先生成苯重氮氨基苯。如果把生成的苯重氮氨基苯和盐酸或苯胺盐酸盐一起加热到 30～40°C，则又经分子重排而生成对氨基偶氮苯。

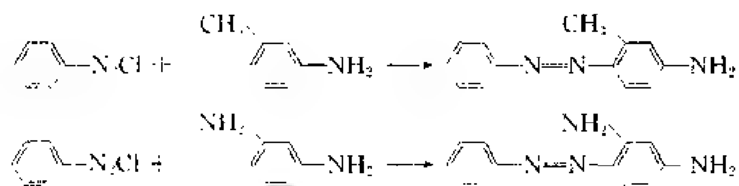


其反应历程可表示为：

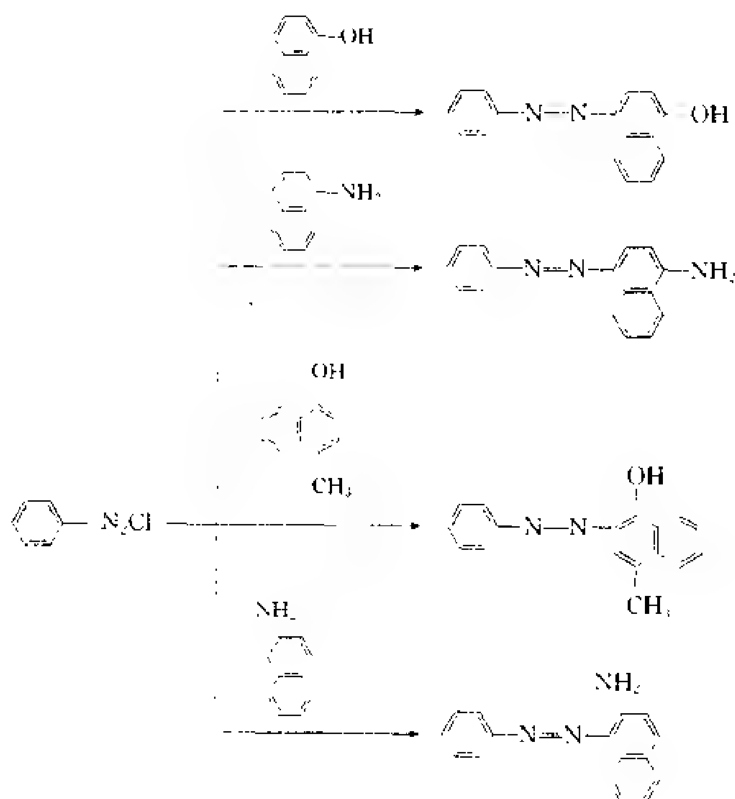


若对位已有取代基，则重排生成邻氨基偶氮苯。

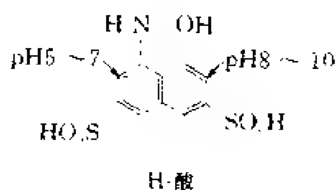
如果重氮盐与间甲苯胺偶合，则主要发生苯环上的氢原子被取代的反应，这是由于甲基的存在增加了苯环的活泼性，而有利于苯环上的亲电取代反应的缘故。重氮盐与间苯二胺偶合也有类似的情况。



重氮盐与α-萘酚或α-萘胺偶合时，反应在4位上进行，若4位已被占据，则在2位上进行。重氮盐与β-萘胺偶合时，反应在1位上进行，若1位被占据，则不发生反应。



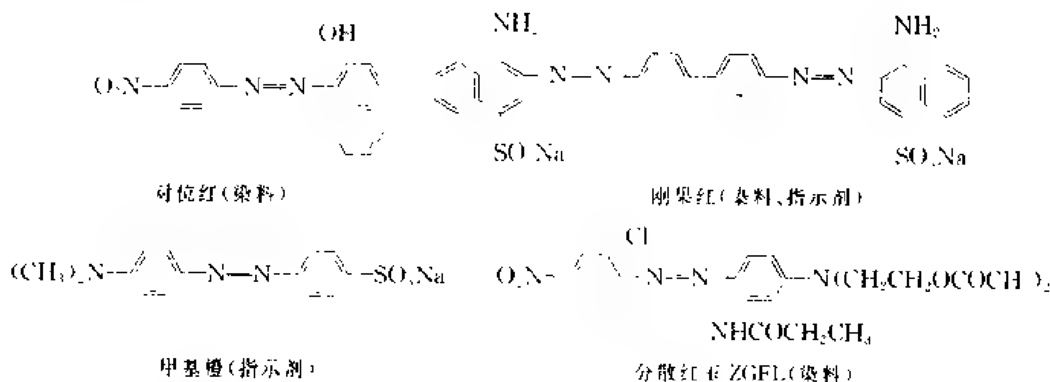
此外，反应时介质的pH对同时具有氨基和酚羟基的化合物进行偶合时位置的选择显得十分重要。例如，染料中间体H酸在pH为5～7时，偶合优先发生在7位，而当pH为8～10时，则偶合优先发生在2位。



H-酸

16.3 偶氮化合物和偶氮染料

芳香族偶氮化合物的通式为 Ar—N=N—Ar′，它们都具有颜色，性质稳定，可广泛地用作染料，称为偶氮染料。其中有些偶氮化合物由于颜色不稳定，可作分析化学的指示剂。例如：



对位红(染料)　　刚果红(染料、指示剂)

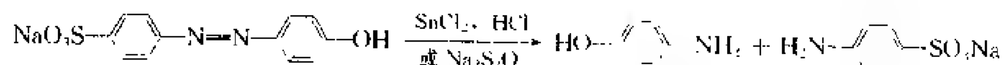
甲基橙(指示剂)　　分散红玉 ZGFL(染料)

偶氮染料的分子中都具有偶氮基 —N=N—，这类化合物所以具有颜色，与偶氮基结构有关。已知与化合物的发色有密切关系的结构，除偶氮基外，还有亚硝基（—NO）、硝基（—NO_2）、羰基（>C=O）、氧化偶氮基$\left(\begin{array}{c}-N=N-\\ \downarrow \\ O\end{array}\right)$、硫代羰基（>C=S）等。很久以来，就把这些基团叫做生色基或发色基。生色基所以生色，主要是它们与苯环结构或其他共轭体系相结合，使分子的激发能降低（主要是缩小了电子由非键轨道或 π 成键轨道跃迁至 π^* 反键轨道即 $n\rightarrow\pi^*$、$\pi\rightarrow\pi^*$ 的能量），化合物的吸收光波向长波（即可见光）方向转移，因此使化合物发色或颜色加深。近年来，一般已认为苯环结构、醌型结构和多乙烯的共轭结构$\left[CH=CH\right]_n$也都是重要的生色基，而且认为化合物的发色，主要是由于分子结构中有了两个或两个以上生色基的结合。

某些具有未共用电子对的原子团，例如 $-NR_2$、$-NHR$、$-NH_2$、$-OH$ 等，它们本身不是生色基，但若将它们引入具有生色基的共轭体系中之后，由于 n、π 共轭效应而使分子的激发能降低，导致生色或加深颜色，这种基团叫助色基。

偶氮染料是合成染料中品种最多的一种，约占全部染料的一半，包括酸性、媒染、分散、中性、阳离子等偶氮染料，颜色从黄到黑各色品种俱全，而以黄、橙、红、蓝品种最多，色调最为鲜艳。广泛应用于棉、毛、丝、麻织品以及塑料、印刷、食品、皮革、橡胶等产品的染色。

偶氮化合物可用适当的还原剂（$SnCl_2+HCl$ 或 $Na_2S_2O_4$）还原生成氢化偶氮化合物，继续还原则氮氮双键断裂而生成两分子芳胺。例如：



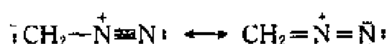
从生成的芳胺的结构，能推测原偶氮化合物的结构，因此可以用来剖析偶氮染料的结构。这个还原反应还可以用来合成某些氨基酚或二胺。

16.4 重氮甲烷和碳烯

16.4.1 重氮甲烷

重氮甲烷（CH_2N_2）是最简单又是最重要的脂肪族重氮化合物。重氮甲烷的结构比较特殊，

根据测定它是一个线型分子，但没有一个结构式能比较圆满地表示它的结构，通常可用下列共振结构式的叠加来表示：



重氮甲烷的轨道示意图为：

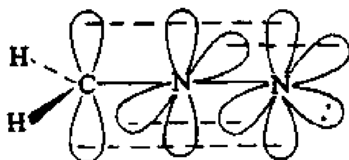
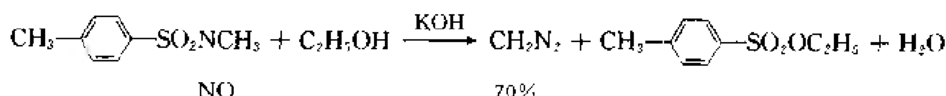
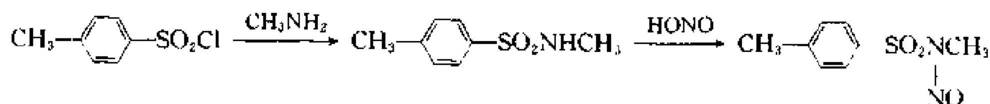


图 17-2　重氮甲烷的结构

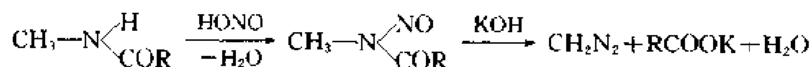
制备重氮甲烷最常用又方便的方法是把 *N*-甲基-*N*-亚硝基对甲苯磺酰胺在碱作用下分解而得。



前者可由对甲苯磺酰氯为原料来制备。

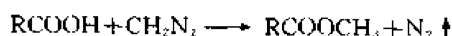


重氮甲烷也可以从 *N*-烷基酰胺与亚硝酸作用，生成的-*N*-甲基-*N*-亚硝基酰胺再用氢氧化钾分解而得到。

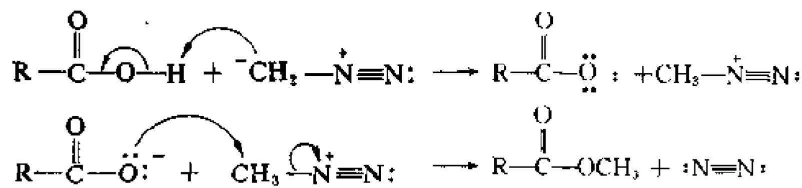


重氮甲烷是黄色气体，剧毒且容易爆炸。液态重氮甲烷的沸点为−24℃。重氮甲烷易溶于乙醚，其乙醚溶液较稳定，在合成上常使用重氮甲烷的乙醚溶液。重氮甲烷的化学性质非常活泼，从共振结构式中可以看出，它的碳原子既有亲核性质又有亲电性质，又是一个偶极离子，因此能发生许多类型的反应，在有机合成上占有重要的地位。

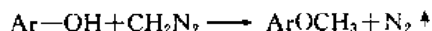
重氮甲烷是一个重要的甲基化剂。例如，它能与羧酸作用生成羧酸甲酯，并放出氮气。



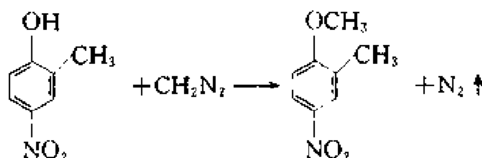
这个反应可能是重氮甲烷从羧酸夺得一个质子而生成质子化的重氮甲烷（即甲基重氮离子），然后羧酸根负离子（亲核试剂）按 S_N2 历程进攻甲基重氮离子而生成羧酸甲酯。



除羧酸外，弱酸性化合物如酚、烯醇等也可以和重氮甲烷作用。

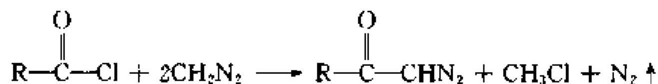


例如，2-甲基-4-硝基苯酚与重氮甲烷作用，生成2-甲基-4-硝基苯甲醚。

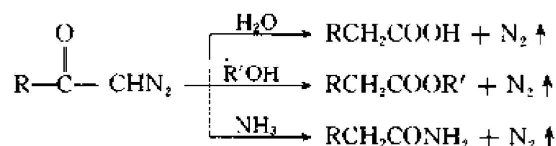


醇的酸性不足以使重氮甲烷质子化，在一般情况下重氮甲烷与醇不作用①

重氮甲烷又能与酰氯作用首先生成重氮甲基酮。

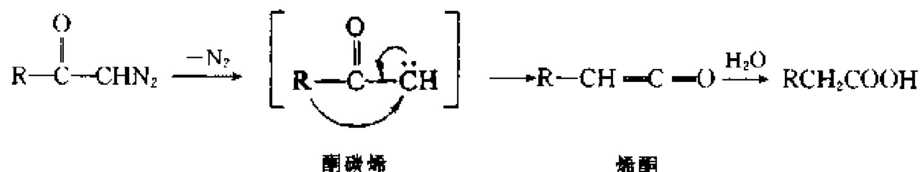


重氮甲基酮在氧化银催化下可与水、醇或氨等作用，则得到比原来酰氯多一个碳原子的羧酸或其衍生物。

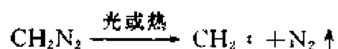


这一反应称为阿恩特-艾斯特尔特反应，它是将羧酸转变成它的高一级同系物的重要方法之一。

上述反应可能通过下列步骤进行：



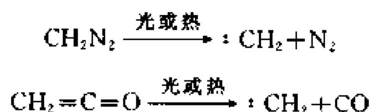
重氮甲烷受光或热作用，分解而生成亚甲基（又称碳烯）。



因此重氮甲烷也是碳烯的来源之一。

16.4.2 碳烯

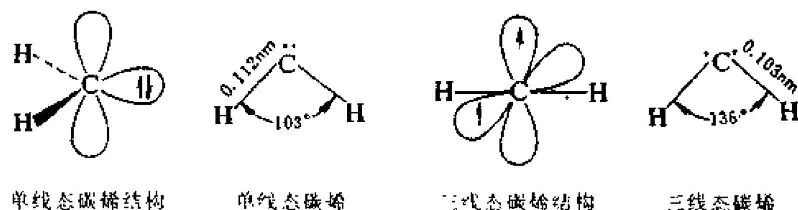
碳烯又称卡宾，它是一个二价碳的反应中间体，活性高，寿命短，只能在反应中短暂地存在（约能存在一秒钟）。它可以从重氮甲烷或乙烯酮通过光或热分解而生成。



碳烯中的碳原子只有六个价电子，其中有两个未成键的电子。由于两个未成键电子的自旋方向有相反或相同两种可能，因此存在两种不同电子状态的碳烯。一种是两个未成键电子是成

① 在 HBF_4 催化下，醇也可以与重氮甲烷作用。

对的（即自旋方向相反，存在于同一原子轨道上），称为单线态碳烯；另一种是两个未成键电子的自旋方向相同的（分占两个原子轨道），称为三线态碳烯[1]。它们的键角、键长如图所示：

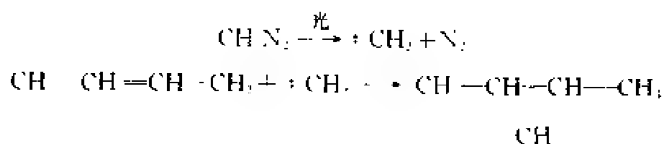


单线态碳烯结构　　单线态碳烯　　三线态碳烯结构　　三线态碳烯

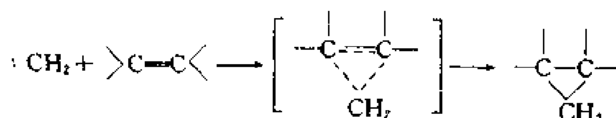
单线态碳烯（激发态）能量较高，性质更活泼，能失去能量而转变成能量较低的三线态碳烯（基态）。后者可用电子自旋共振谱检测。

碳烯有很大的反应活性，一般在生成后立即参加下一步反应。

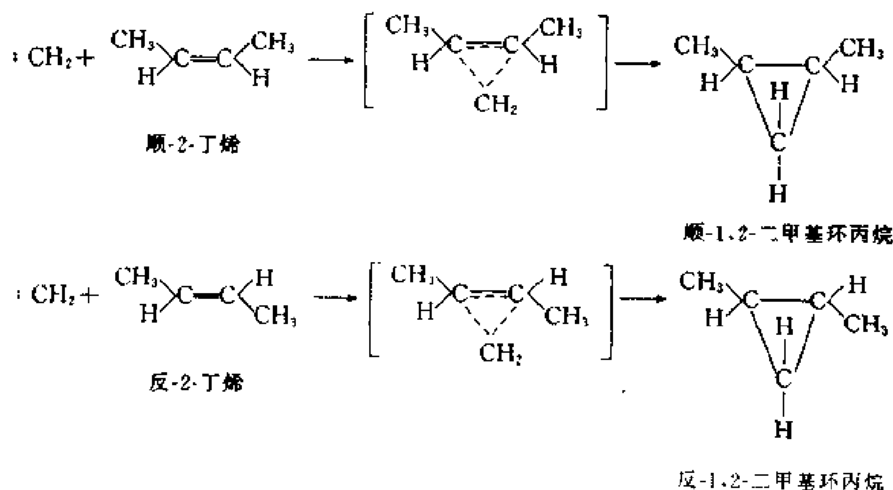
（1）加成反应　碳烯的碳原子是缺电子的，如同其他亲电试剂一样可与烯烃发生亲电加成反应。例如，在 2-丁烯存在下，重氮甲烷光分解为碳烯（在此条件下一般生成单线态），然后立即发生加成反应而生成 1,2-二甲基环丙烷。



单线态或三线态碳烯与烯烃的加成方式是不同的。单线态碳烯和碳碳双键的加成是一步反应，形成过渡态后，即得三元环产物。



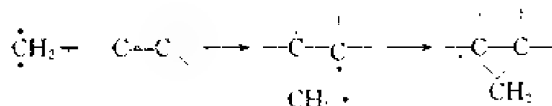
例如，单线态碳烯与顺-2-丁烯作用，都生成顺式产物；如果与反-2-丁烯作用，则都生成反式产物。



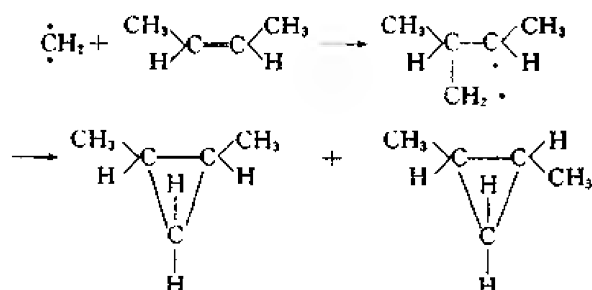
三线态碳烯的两个未成键电子分别在两个原子轨道上，它是一个双游离基，它的加成分两

1　单线态和三线态的名称来自光谱学，在这里不作深入讨论

步进行，先与烯烃的一个碳原子成键，生成中间体双游离基，然后再与另一碳原子环合。由于双游离基的碳碳单键能够旋转，所以最后的生成物有顺式和反式两种异构体。

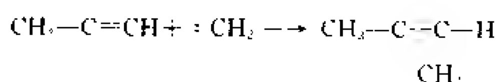


例如，三线态碳烯与顺-2-丁烯反应，生成顺式和反式两种加成产物。

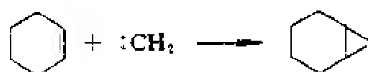


顺-1,2-二甲基环丙烷　　反-1,2-二甲基环丙烷

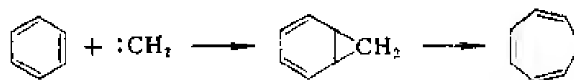
碳烯与炔烃，环烯烃或苯等也能发生加成反应。例如：



甲基环丙烯

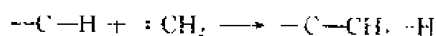


二环[4.1.0]庚烷

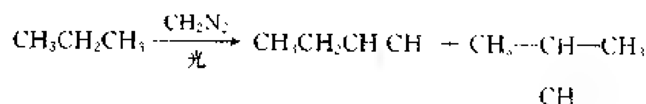


1,3,5-环庚三烯

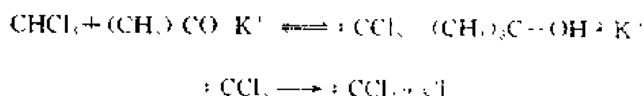
(2) 插入反应　单线态碳烯还可以插入C—H键之间，发生插入反应。



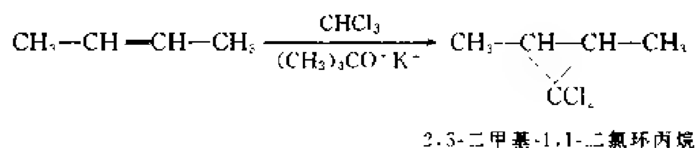
例如，丙烷与重氮甲烷在光照下作用，重氮甲烷光分解生成的碳烯，立即插入丙烷的C—H键中而生成丁烷和异丁烷。



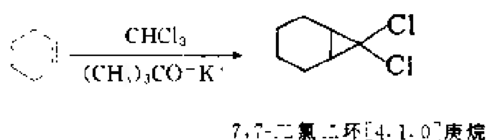
二氯碳烯是一种卤代碳烯。氯仿和叔丁醇钾作用，发生α-消除反应（即在同一个碳原子上消除一分子氯化氢）即得二氯碳烯。这是形成卤代碳烯的一个方便方法。



二氯碳烯可与烯烃或环烯烃发生加成反应。例如，氯仿在叔丁醇钾存在下与 2-丁烯反应，生成 2,3-二甲基-1,1-二氯环丙烷；如果与环己烯反应，则生成 7,7-二氯二环［4.1.0］庚烷。



2,3-二甲基-1,1-二氯环丙烷



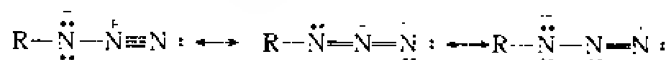
7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷

二氯碳烯和双键的加成是专一性的，顺式烯烃得到顺式环丙烷衍生物，而反式烯烃则得到反式环丙烷衍生物。

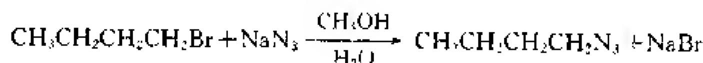
16.5 叠氮化合物和氮烯

16.5.1 叠氮化合物

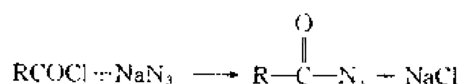
有机叠氮化合物的通式是 RN_3，可看成叠氮酸（无机酸）HN_3 的烷基衍生物。R 除了是烷基外，还可以是芳基或酰基等。它们的结构可以用下列共振式来表示：



烷基叠氮化合物是由卤烷与叠氮化钠作用而生成。例如，溴丁烷与叠氮化钠在甲醇和水溶液中作用，生成丁基叠氮。

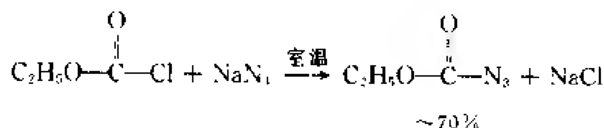


酰基叠氮化合物是由酰氯与叠氮化钠作用而生成。

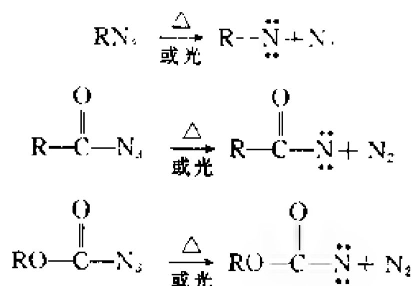


叠氮羧酸酯可由卤代羧酸酯与叠氮化钠作用而得。例如：





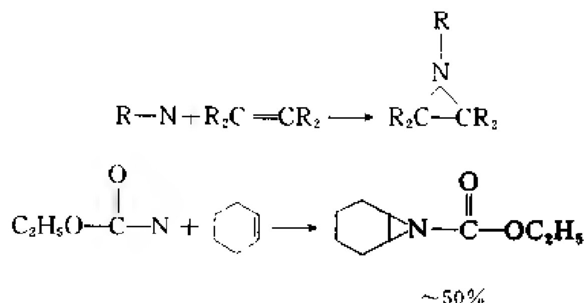
叠氮化合物对热不稳定，若加热则生成氮原子价电子层只有六个电子的氮烯。



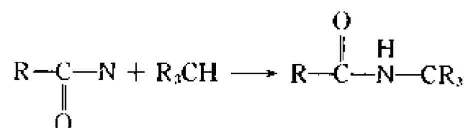
16.5.2　氮烯

氮烯又称乃春（nitrene）。和碳烯相似，氮烯的氮原子外层也只有六个电子，它的化学性质活泼，也有单线态和三线态两种不同的电子状态。

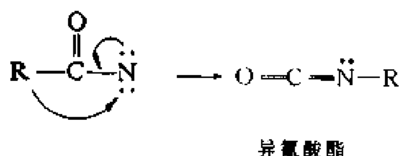
氮烯可从叠氮化合物光分解或热分解而生成。氮烯的化学性质和碳烯也极相似，它能与双键（或叁键）化合物发生加成反应。



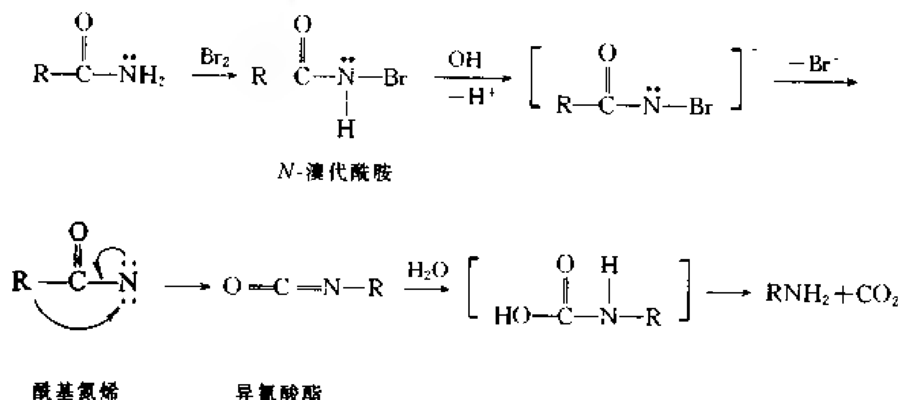
氮烯还能在饱和化合物的C—H键间发生插入反应。



酰基氮烯不稳定，容易发生分子重排，转变为氮原子的价电子层为八个电子的稳定的异氰酸酯。



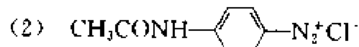
霍夫曼酰胺降级反应（见13.11.4）的反应历程就包括了这种分子重排。

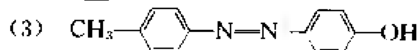


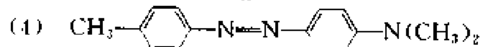
习　题

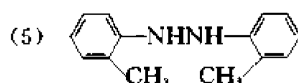
1. 命名下列化合物：







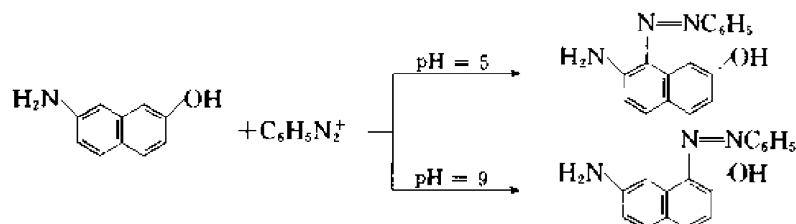


(5) 

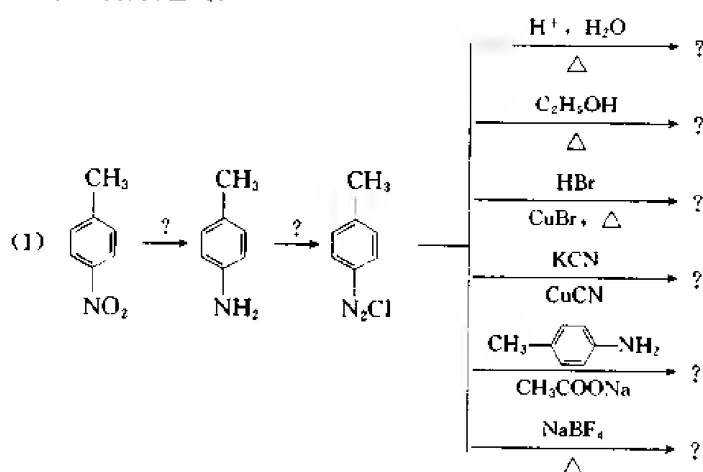
(6) 

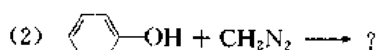
2. 当苯基重氮盐的邻位或对位上连有硝基时，其偶合反应活性增强还是减弱？为什么？

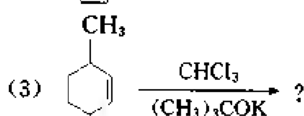
3. 试解释下面的偶合反应为什么在不同 pH 值时得到不同偶合产物？

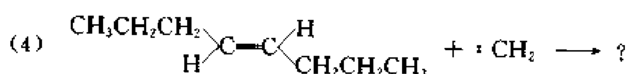


4. 完成下列各反应式：

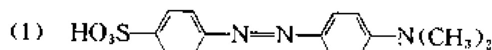
(1) 

(2) 

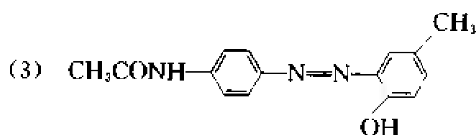
(3) 

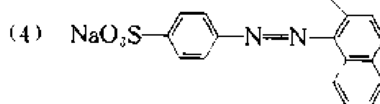
(4) 

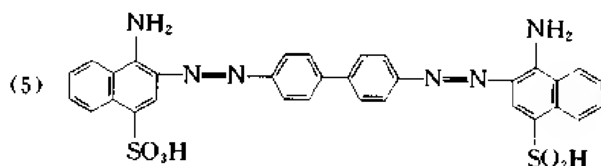
5. 指出下列偶氮染料的重氮组分和偶联组分：

(1) 

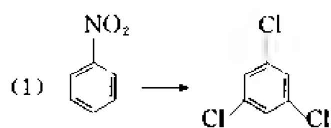
(2) 

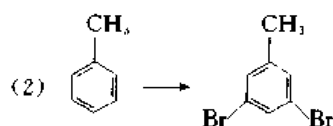
(3) 

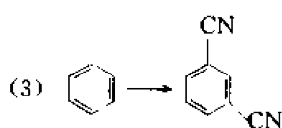
(4) 

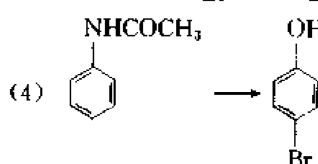
(5) 

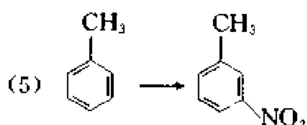
6. 完成下列合成：

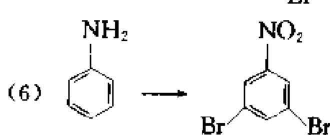
(1) 

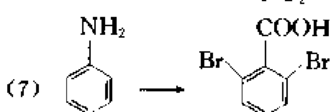
(2) 

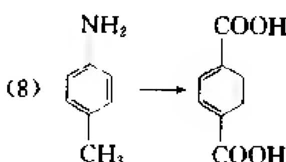
(3) 

(4) 

(5) 

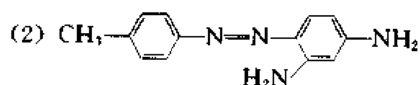
(6) 

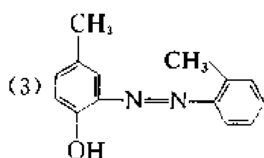
(7) 

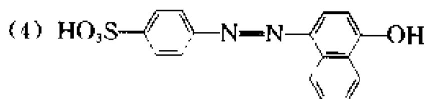
(8) 

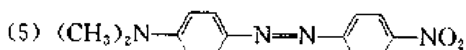
7. 以苯、甲苯、萘和小于或等于两个碳的有机物为原料合成下列化合物：

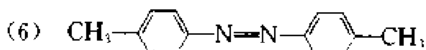
(1) 

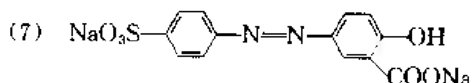
(2) 

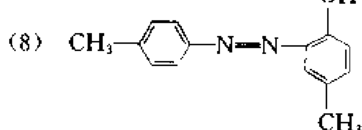
(3) 

(4) 

(5) 

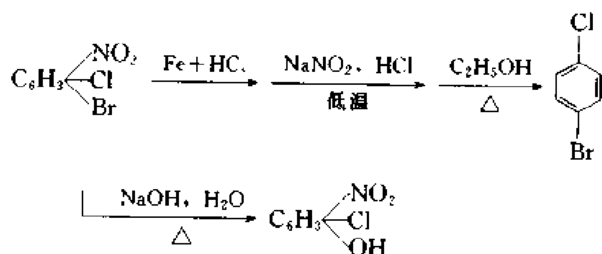
(6) 

(7) 

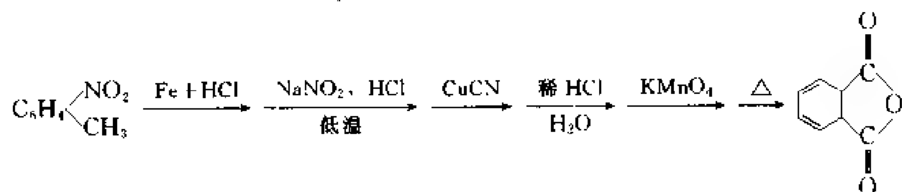
(8) 

8. 推测下列化合物的结构：

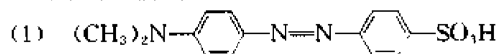
(1) 某芳香族化合物分子式为 $C_6H_3(NO_2)(Cl)(Br)$，试根据下列反应确定其结构。

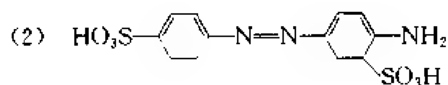


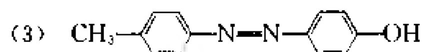
(2) 某芳香族化合物分子式为 $C_6H_4\langle^{NO_2}_{CH_3}$，试根据下列反应确定其结构。



9. 下列结构的偶氮染料，以氯化亚锡-盐酸溶液还原分解后，生成哪些化合物?

(1) 

(2) 

(3) 

10. 某化合物以氯化亚锡-盐酸溶液还原后，可得到 (对甲苯胺，CH_3、NH_2) 和 ($N(CH_3)_2$、NH_2 取代苯)，试推测原化合物的结构，并以苯、甲苯及甲醇为原料合成之。

11. 某化合物以氯化亚锡-盐酸溶液还原后，得到 (CH_3、NH_2 取代苯) 和 (NH_2、NH_2、CH_3 取代苯)，试推测原化合物的结构，并以甲苯为原料合成之。

第十七章　杂环化合物

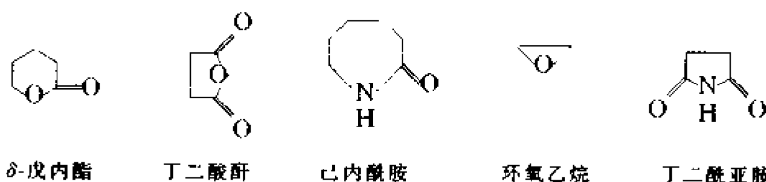
前面各章讨论的都是开链族化合物和碳环族化合物。本章讨论另一类环状化合物，它们参与成环的原子除碳原子外，还有其他元素的原子。一般把除碳以外的成环原子叫杂原子，常见的杂原子有氧、硫和氮。例如：



这类环状化合物叫做杂环化合物。环系中可以含一个、两个或更多的相同的或不同的杂原子。环可以是三元环、四元环、五元环、六元环或更大的环，也可以是各种稠合的环。

由于组成杂环的杂原子的种类和数量不同，环的大小及稠合的方式不同，因此杂环化合物的种类繁多，数目可观，约占全部已知的有机化合物的三分之一。近年来，在有机化学领域内，有关杂环化合物的研究工作占了相当大的比重。

根据杂环化合物的定义，在以前章节中曾涉及的一些环状化合物如内酯、内酰胺、环氧化合物等，也应属于杂环化合物。例如：



δ-戊内酯　　丁二酸酐　　己内酰胺　　环氧乙烷　　丁二酰亚胺

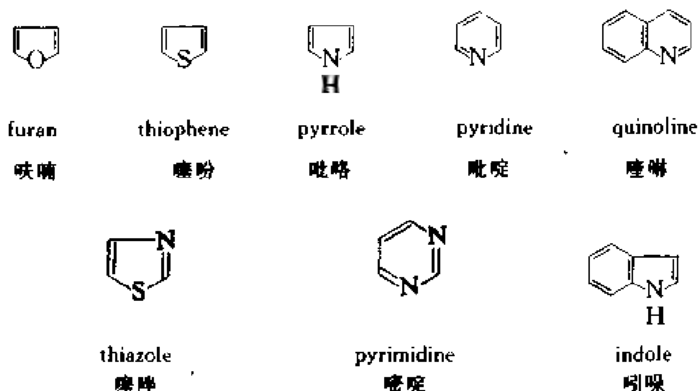
但这些化合物的性质与相应的脂肪族化合物比较接近，既容易由开链化合物闭环得到，也容易开环变成链状化合物。因此，通常不将这些化合物归在杂环化合物的范围内讨论。本章所要讨论的主要是那些环系比较稳定，且都具有不同程度的芳香性的杂环化合物（简称为芳杂环化合物）。

杂环化合物广泛存在于自然界中，如植物中的叶绿素和动物中的血红素都含有杂环结构，石油、煤焦油中有含硫、含氮及含氧的杂环化合物。许多药物如止痛的吗啡、抗菌消炎的黄连素、抗结核的异烟肼、抗癌的喜树碱和不少维生素、抗菌素、染料，以及近年来出现的耐高温聚合物如聚苯并噻唑等都是杂环化合物。许多杂环化合物的结构相当复杂，而且不少具有重要的生理作用。遗传可归因于五种杂环化合物即嘌呤碱和嘧啶碱在核酸长链上的排列方式（见19.4.1）。因此，杂环化合物无论在理论研究或实际应用方面都很重要。

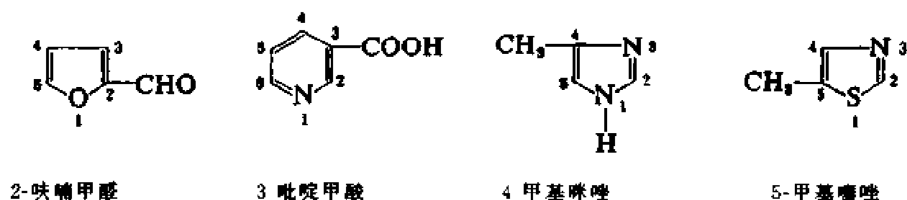
17.1　杂环化合物的分类和命名

杂环化合物可按环的大小分类，其中最重要的是五元杂环和六元杂环两大类；又可按杂环中杂原子数目的多少，分为含有一个杂原子的杂环及含有两个或两个以上杂原子的杂环；还可按环的形式分为单杂环和稠杂环等。上述分类方法是以杂环的骨架为基础的。

杂环化合物的命名比较复杂，各国多用习惯名称，我国目前一般习惯采用译音法，即按英文名称译音，选用同音汉字，并以"口"字旁表示为杂环化合物。例如常见的杂环有：

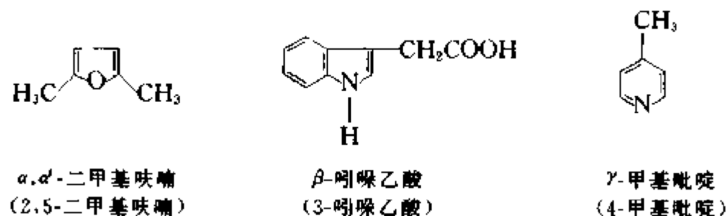


环上有取代基的杂环化合物，命名时以杂环为母体，将杂环上的原子编号。一般从杂原子开始，顺着环编号。当环上含有两个及两个以上相同的杂原子时，应使杂原子所在位次的数字最小。环上有不同的杂原子时，按 O、S、N 的次序编号。例如：



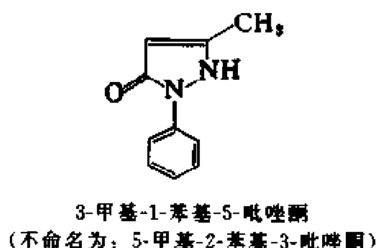
2-呋喃甲醛　　3-吡啶甲酸　　4-甲基咪唑　　5-甲基噻唑

环上只有一个杂原子时，有时也把靠近杂原子的位置叫做 α 位，其次是 β 位，再其次是 γ 位；在五元杂环中只有 α 和 β 位，六元杂环则有 α、β 和 γ 位。例如：



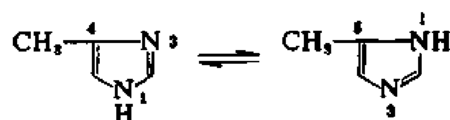
α,α'-二甲基呋喃（2,5-二甲基呋喃）　　β-吲哚乙酸（3-吲哚乙酸）　　γ-甲基吡啶（4-甲基吡啶）

含有两个或两个以上相同杂原子的单杂环衍生物，编号从连有取代基（或氢原子）的那个杂原子开始，顺序定位，使另一杂原子的位次保持最小。例如：



3-甲基-1-苯基-5-吡唑酮
（不命名为：5-甲基-2-苯基-3-吡唑酮）

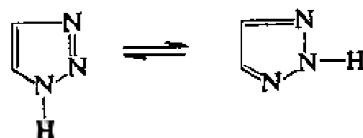
如果化合物有互变异构体存在，应同时标出可能发生的另一异构体的不同位置。如— N═和—NH— 同时存在，通常将—NH 编得较小。



4(5)-甲基咪唑

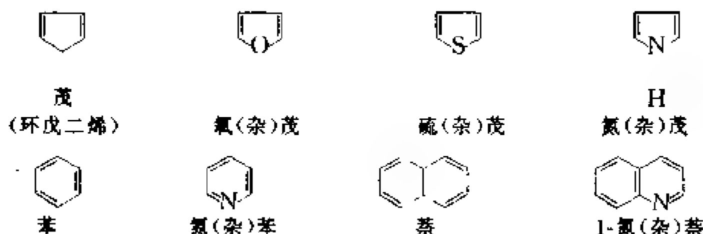
表 17-1　杂环的结构、分类和名称

杂环分类		碳环母核	重要的杂环				
单杂环	五元杂环	环戊二烯 茂	呋喃 furan 氧茂	噻吩 thiophene 硫茂	吡咯 pyrrole 氮茂	噻唑 thiazole 1,3-硫氮茂	咪唑 imidazole 1,3-二氮茂
	六元杂环	苯	吡啶 pyridine 氮苯	哒嗪 pyridazine 1,2-二氮苯	嘧啶 pyrimidine 1,3-二氮苯	吡嗪 pyrazine 1,4-二氮苯	
稠杂环		萘	喹啉 quinoline 1-氮萘	异喹啉 isoquinoline 2-氮萘			
		茚	吲哚 indole 氮茚	苯并呋喃 benzofuran 氧茚	嘌呤 purine 1,3,7,9-四氮茚		
		蒽	吖啶 acridine 氮蒽				



1,2,3-二氮唑　　　　1,2,5 三氮唑
又称：1H-1,2,3-三氮唑　又称：1H-1,2,5-三氮唑

另一种命名法是根据相应的碳环来命名。把杂环看作相应碳环中的碳原子被杂原子取代而形成的化合物。命名时在相应的碳环名称前加上杂原子的名称。例如：



名称中的“杂”字在没有误会的情况下可以略去。

一些杂环母体的结构、分类及名称见表 17-1。

17.2　杂环化合物的结构与芳香性

五元杂环化合物如呋喃、噻吩、吡咯在结构上有共同点：即五元杂环的五个原子都位于同一平面上，彼此以 σ 键相连接；每一碳原子还有一个电子在 p 轨道上，杂原子有两个电子在 p 轨道上，这五个 p 轨道垂直于环所在的平面相互交盖形成大 π 键——一个闭合的共轭体系。杂原子的未共用电子对参加了芳香性的六 π 电子体系的形成，这样，五元杂环的六个 π 电子就分布在包括环上五个原子在内的分子轨道中。因此五元杂环化合物如呋喃、噻吩及吡咯在环上都有六个 π 电子，符合休克尔 $4n+2$ 规则的要求，所以都具有芳香性。如图 17-1 所示。

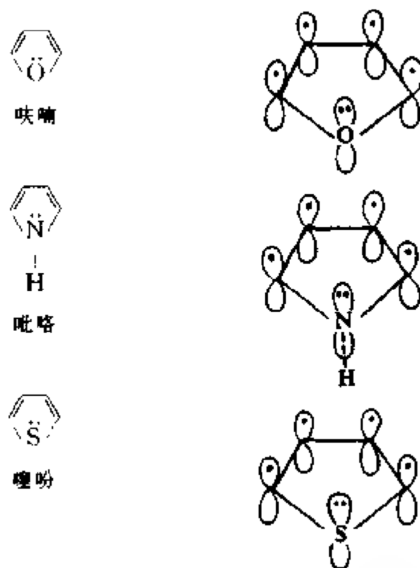
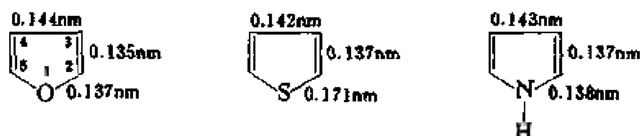


图 17-1　呋喃、吡咯、噻吩的原子轨道示意图

呋喃、噻吩、吡咯分子中，由于杂原子不同，因此它们的芳香性在程度上也不完全一致，键长的平均化程度也不一样。



从上述键长的数据可以看出，碳原子和杂原子（O、S、N）之间的键，都比饱和化合物中相应键长（C—O 0.143nm、C—N 0.147nm、C—S 0.182nm）为短，而 C(2)—C(3)或 C(4)—C(5)的键长较乙烯的 C═C 键（0.134nm）为长，C(3)—C(4)的键长则较乙烷的 C—C 键（0.154nm）为短。说明这些杂环化合物的键长在一定程度上发生了平均化。另一方面，从键长数据也说明它们在一定程度上仍具有不饱和化合物的性质。

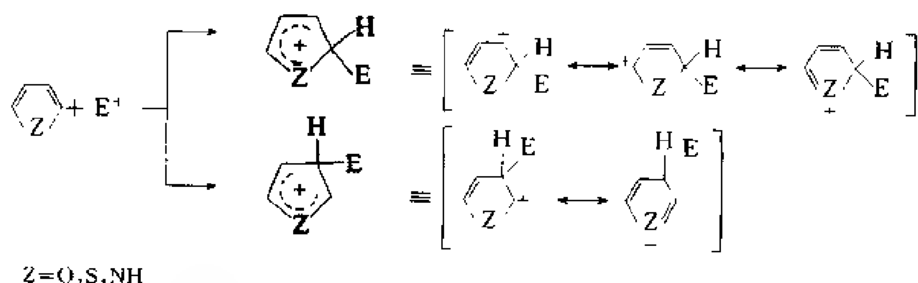
呋喃、吡咯、噻吩具有很高的离域能，分别为 67、88 和 117kJ/mol。在核磁共振谱中，环上的氢的核磁共振信号都出现在低场，通常位于芳香族化合物的区域内。

	δ/ppm	
呋喃	α-H 7.42	β-H 6.37
噻吩	α-H 7.30	β-H 7.10
吡咯	α-H 6.68	β-H 6.22

这些也是它们具有芳香性的一种标志。

由于呋喃、噻吩、吡咯环中的杂原子上的未共用电子对参与了环的共轭体系，使环上的电子云密度增大，故它们都比苯容易发生亲电取代反应，取代通常发生在 α 位上。

一般认为亲电试剂进攻 α 位时所形成的中间体正离子，比进攻 β 位时形成的中间体正离子更为稳定。这可以从这些中间体正离子的共振式中看出来。当亲电试剂 E^+ 进攻 α 位时，在反应中形成的中间体正离子可能有三个共振式参与共振；而进攻 β 位时，形成的中间体正离子只可能有两个共振式参与共振。因此呋喃、噻吩、吡咯的亲电取代通常都发生在 α 位上



Z=O,S,NH

六元杂环化合物的结构可以用吡啶为例来说明。吡啶环与苯环很相似，氮原子与碳原子处在同一平面上，原子间是以 sp^2 杂化轨道相互交盖形成六个 σ 键，键角为 120°。环上每一原子还有一个电子在 p 轨道上，p 轨道与环平面垂直，相互交盖形成包括六个原子在内的分子轨道。π 电子分布在环的上方和下方。每个碳原子的第三个 sp^2 杂化轨道与氢原子的 s 轨道交盖形成 σ 键。氮原子的第三个 sp^2 杂化轨道上有一对未共用电子对。如图 17-2 所示。

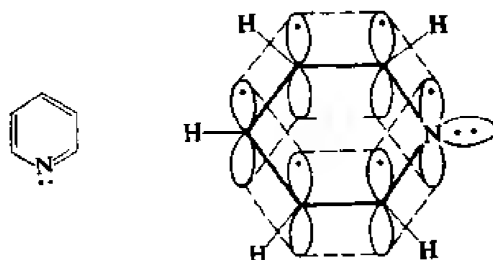
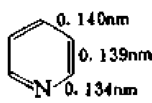


图 17-2 吡啶分子轨道示意图

吡啶的结构与苯相似，符合休克尔规则（$n=1$）故也有芳香性。但由于氮原子的电负性较强，吡啶环上的电子云密度不像苯那样分布均匀。它的键长数据为：



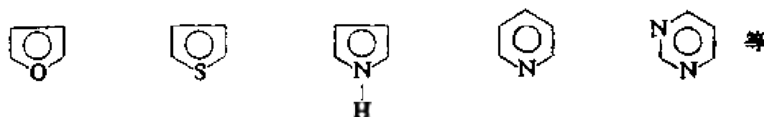
吡啶的碳碳键长与苯（0.140nm）近似，但 C—N 键长（0.134nm）比一般 C—N 单键（0.147nm）短，而比 C═N 键（0.128nm）长。说明吡啶环上电子云密度并非完全平均化。在吡啶的核磁共振谱中，环上氢的 δ 值移向低场，且由于氮原子的诱导效应，α-H 的 δ 值最大（α-H，$\delta=8.50$；β-H，$\delta=6.98$；γ-H，$\delta=7.36$）。这也是它具有芳香性的标志。

由于氮原子的电负性较大，所以氮原子附近电子云密度较高，环上碳原子的电子云密度有所降低。因此吡啶在发生亲电取代反应时比苯较为困难，且取代反应主要发生在 β 位上。相对说来，吡啶较易发生亲核取代反应，取代基往往进入 α 位。

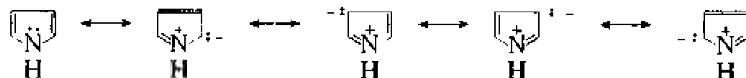
由于吡啶环上氮原子的一对未共用电子对并不参与形成大 π 键，这一对电子可以与酸结合生成稳定的盐。所以吡啶的碱性较吡咯和苯胺都来得强些。

其他如嘧啶、吡嗪、哒嗪的电子结构都与吡啶类似，同样具有闭合的六个电子组成的大 π 键体系。

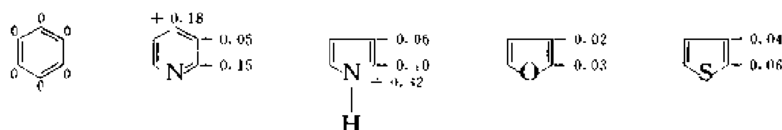
由于芳杂环中电子的离域作用，环中的单、双键与孤立的单、双键不同，因此它们的结构式也有用下面形式表示的：



也可用共振式的叠加来表示它们的结构，例如吡咯如下式所示：



曾经对芳香族化合物的电荷分布进行了定量的描述。以苯环碳原子的电荷密度为标准（作为零），正值表示电荷密度（有效电荷）比苯小，负值表示电荷密度比苯大。以下列出一些化合物的有效电荷分布：



上述化合物中，环上碳原子电荷密度比苯大的，称为多π芳杂环，通常都是五元芳杂环。环上碳原子电荷密度比苯小的，称为缺π芳杂环，通常都是六元含氮芳杂环。

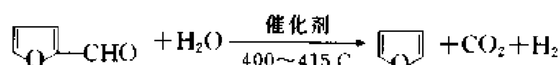
近年来也有人把杂环化合物分为多π芳杂环和缺π芳杂环两大类，这种根据杂环上碳原子的电荷密度不同而分类的方法，不仅对结构的本质作了基本描述，而且对性质也作了简明概括。尽量把性质与结构有机地联系起来，可与杂环骨架分类法互为补充。

17.3 五元杂环化合物

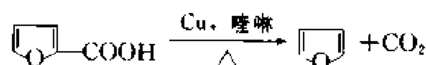
17.3.1 呋喃

呋喃存在于松木焦油中，为无色液体，沸点32℃，相对密度 $d_4^{20}=0.9336$，具有类似氯仿的气味，难溶于水，易溶于有机溶剂。它的蒸气遇有被盐酸浸湿过的松木片时，即呈现绿色，叫做松木反应，可用来鉴定呋喃的存在。

（1）制法　工业上将α-呋喃甲醛（俗称糠醛，见下节）和水蒸气在气相下通过加热至400～415℃的催化剂（ZnO-Cr_2O_3-MnO_2），糠醛即脱去羰基而成呋喃。

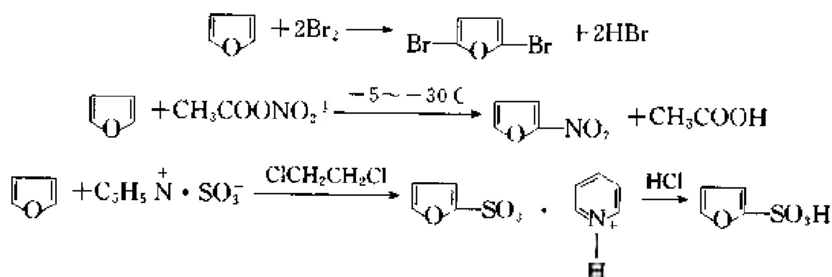


实验室中则采用糠酸在铜催化剂和喹啉介质中加热脱羧而得。

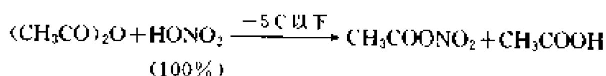


（2）化学性质　呋喃具有芳香性，较苯活泼，容易发生取代反应。另外，它在一定程度上还具有不饱和化合物的性质，可以发生加成反应。

（A）取代反应　呋喃与溴作用，生成2,5-二溴呋喃。呋喃受无机酸的作用，容易发生环的破裂和树脂化，因此不能使用一般的硝化、磺化试剂，而必须采用比较缓和的试剂。例如：



① CH_3COONO_2（乙酰基硝酸酯）是个比较温和的硝化剂，一般只在芳环活性基团的邻位引入一个硝基。它为无色发烟易吸潮的液体，因易爆炸，所以在临用时按下式制备。



呋喃也可起傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应，反应时一般用比较缓和的路易斯酸催化剂。例如：

$$\text{呋喃} + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[\text{或}\ (C_2H_5)_2O\cdot BF_3]{SnCl_4} \alpha\text{-}COCH_3\text{呋喃} + CH_3COOH$$

(B) 加成反应　呋喃也具有共轭双键的性质，它和顺丁烯二酸酐发生 1,4-加成作用，即双烯合成反应，产率很高。

在催化剂作用下，呋喃加氢生成四氢呋喃：

$$\text{呋喃} + 2H_2 \xrightarrow[100℃,\ 5MPa]{Ni} \text{四氢呋喃}$$

四氢呋喃为无色液体，沸点 65℃，是一种优良的溶剂和重要的合成原料，常用以制取己二酸、己二胺、丁二烯等产品。

呋喃的衍生物在自然界也广泛存在。阿拉伯糖、木糖等五碳糖都是四氢呋喃的衍生物。合成药物中呋喃类化合物也不少，例如抗菌药物呋喃唑酮（痢特灵）[1]、呋喃妲丁[2]等，维生素类药物中称为新 B_1（长效 B_1）的呋喃硫胺（实际是四氢呋喃衍生物）[3]等。

17.3.2　糠醛

糠醛学名 α-呋喃甲醛，是呋喃衍生物中最重要的一个，它最初从米糠与稀酸共热制得，所以叫做糠醛。

(1) 制法　工业上除米糠外，其他农副产品如麦杆、玉米芯、棉子壳、甘蔗渣、花生壳、高粱杆、大麦壳等都可用来制取糠醛。这些物质中都含有碳水化合物多缩戊糖，在稀酸（硫酸或盐酸）作用下多缩戊糖水解成戊糖，戊糖再进一步去水环化则得糠醛。

$$\underset{\text{多缩戊糖}}{(C_5H_8O_4)_n} + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{戊糖}}{nC_5H_{10}O_5}$$

$$\text{戊糖} \xrightarrow{-3H_2O} \text{糠醛}$$

戊糖　　糠醛

---

① O_2N—呋喃—CH=N—N（噁唑烷酮）　② O_2N—呋喃—CH=N—N（咪唑烷二酮）

③ 呋喃硫胺：NH_2、CH_3（嘧啶环）—CH_2—N(CHO)—C(CH_3)=C(S—S—CH_2—四氢呋喃)(CH_2CH_2OH)

(2) 性质和用途　纯糠醛为无色液体，沸点 162℃，熔点 −36.5℃，相对密度 1.160，可溶于水，并能与醇、醚混溶。在酸性或铁离子催化下易被空气氧化颜色逐渐变深，由黄色→棕色→黑褐色。为防止氧化，可加入少量氢醌作为抗氧剂，再用碳酸钠中和游离酸。糠醛可发生银镜反应。糠醛在醋酸存在下与苯胺作用显红色，也可用来检验糠醛。

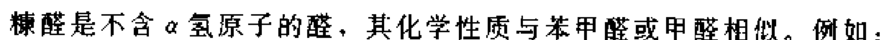
糠醛具有一般醛基的性质。例如：

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O—COOH} \xleftarrow[\text{Cu}_2\text{O-HgO},\ 55℃]{\text{O}_2/\text{NaOH}} \text{C}_4\text{H}_3\text{O—CHO} \xrightarrow[100\sim200℃]{\text{H}_2/\text{Cu、铬铁矿}} \text{C}_4\text{H}_3\text{O—CH}_2\text{OH}$$

糠酸 90%　　　　　　　　　　　　　　糠醇

$$\text{顺丁烯二酸酐} \xleftarrow[\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2]{2\text{O}_2,\ 320\sim350℃} \quad \xrightarrow[170\sim180℃,\ 7\sim10\text{MPa}]{+3\text{H}_2,\ 骨架镍} \text{C}_4\text{H}_7\text{O—CH}_2\text{OH}$$

顺丁烯二酸酐　　　　　　　　　　　　四氢糠醇



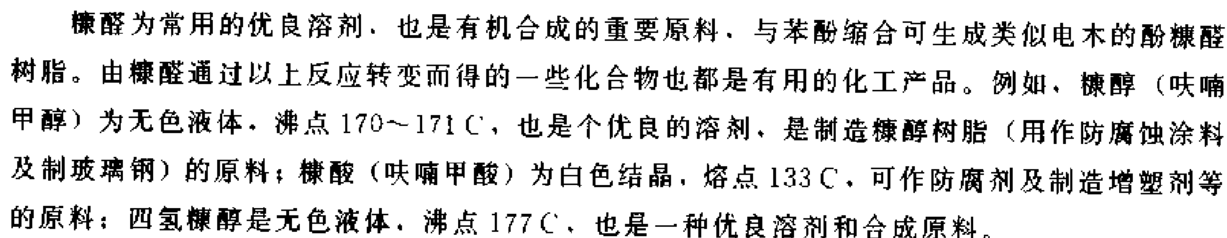
糠醛是不含 α 氢原子的醛，其化学性质与苯甲醛或甲醛相似。例如：

$$2\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O—CHO} + \text{NaOH（浓）} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{O—COONa} + \text{C}_4\text{H}_3\text{O—CH}_2\text{OH}$$

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O—COONa} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_4\text{H}_3\text{O—COOH}$$

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O—CHO} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COONa}} \text{C}_4\text{H}_3\text{O—CH{=}CHCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$$

α-呋喃丙烯酸



糠醛为常用的优良溶剂，也是有机合成的重要原料，与苯酚缩合可生成类似电木的酚糠醛树脂。由糠醛通过以上反应转变而得的一些化合物也都是有用的化工产品。例如，糠醇（呋喃甲醇）为无色液体，沸点 170～171℃，也是个优良的溶剂，是制造糠醇树脂（用作防腐蚀涂料及制玻璃钢）的原料；糠酸（呋喃甲酸）为白色结晶，熔点 133℃，可作防腐剂及制造增塑剂等的原料；四氢糠醇是无色液体，沸点 177℃，也是一种优良溶剂和合成原料。

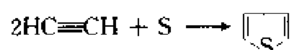
17.3.3　噻吩

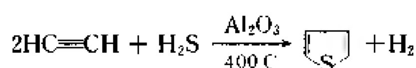
噻吩存在于煤焦油的粗苯中，约为粗苯含量的 0.5%，石油和页岩油中也含有噻吩及其同系物。由于噻吩及其同系物的沸点与苯及其同系物的沸点非常接近，故难以用一般的分馏法将它们分开。如果将煤焦油中取得的粗苯在室温下反复用浓硫酸提取，噻吩即被磺化而溶于浓硫酸中。将噻吩磺酸去磺化即可得到噻吩。

(1) 制法　工业上噻吩可以由丁烷、丁烯或丁二烯和硫迅速通过 600～650℃的反应器（接触时间仅为 1 秒），然后迅速冷却所制得：

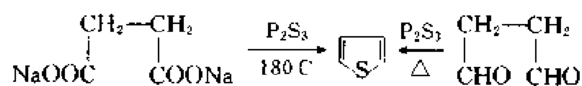
$$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + 4\text{S} \xrightarrow{600\sim650℃} \text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 3\text{H}_2\text{S}$$

另外，用乙炔通过加热至 300℃的黄铁矿（分解出 S），或与硫化氢在 Al_2O_3 存在下加热至 400℃均可制取噻吩。

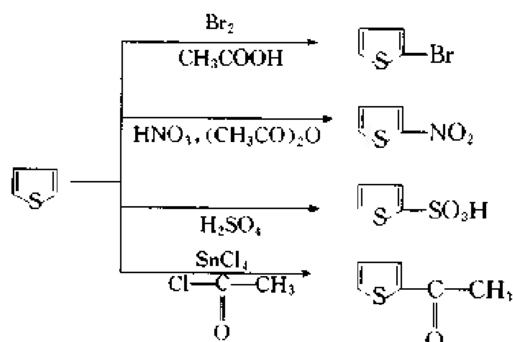




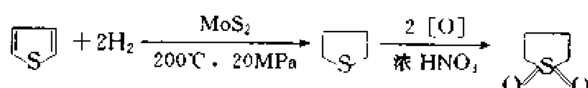
实验室中亦常采用丁二酸钠盐或1,4-二羰基化合物与三硫化二磷作用制得。



(2) 性质 噻吩是无色液体，沸点84℃，不易发生水解、聚合反应。它是含一个杂原子的五元杂环化合物中最稳定的一个。噻吩在浓硫酸存在下，与靛红一同加热显示蓝色，反应灵敏，可用作检验噻吩。噻吩不具备二烯的性质，不能氧化成亚砜和砜，但比苯更易发生亲电取代反应。和呋喃类似，噻吩的亲电取代反应也发生在α位。例如：



噻吩与苯相似，还可发生加氯、加氢等反应。噻吩经氢化为四氢噻吩后，即显示出一般硫醚的性质，易于氧化成砜——环丁砜和亚砜。这充分说明噻吩环系被还原后，共轭体系被破坏，失去了芳香性。环丁砜是重要的溶剂。

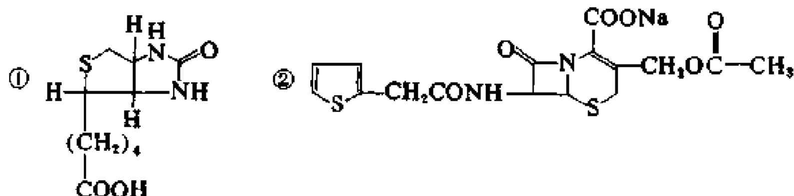


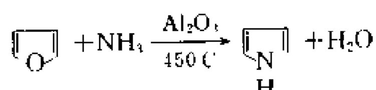
噻吩的衍生物中有许多是重要的药物，例如维生素H（又称生物素）[①]及半合成头孢菌素——先锋霉素[②]等。

17.3.4 吡咯

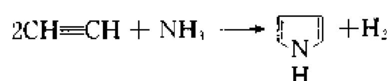
吡咯及其同系物主要存在于骨焦油中，煤焦油中存在的量很少。吡咯可由骨焦油分馏取得；或用稀碱处理，再用酸酸化后分馏提纯。

(1) 制法 工业上可用氧化铝为催化剂，从呋喃和氨在气相中反应制得：





也可用乙炔与氨通过红热的管子来合成。

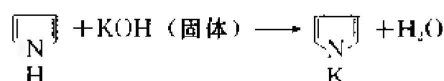


（2）性质　吡咯为无色油状液体，沸点131℃，有微弱的类似苯胺的气味，难溶于水，易溶于醇或醚中，在空气中颜色逐渐变深。吡咯的蒸气或其醇溶液，能使浸过浓盐酸的松木片变成红色，这个反应可用来检验吡咯及其低级同系物的存在。

吡咯虽可看作是个环状的亚胺（分子中存在 —N(H)— 原子团），但由于N上的未共用电子对参与了杂环上的共轭体系，不易与质子结合，故而碱性极弱（比一般的仲胺弱得多）。它遇浓酸不能形成稳定的盐，而聚合成红色树脂状物质。

吡咯的重要化学性质如下：

（A）弱酸性　由于N上未共用电子对参加了杂环的共轭体系，吡咯具弱酸性，(pH＝5)，与N相连的H可被碱金属取代形成盐。例如：

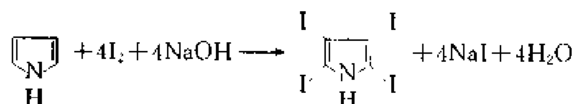


吡咯具弱酸性，是因为吡咯的负离子比吡咯更为稳定，这可用下列共振式表示出来：

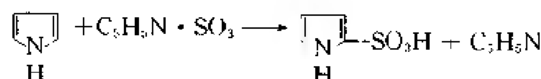


和吡咯的共振式（见17.2）不同的是，它不存在能量较高的相邻原子具异电荷的共振式。

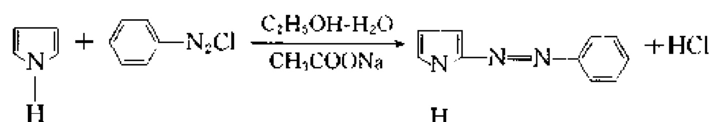
（B）取代反应　吡咯具有芳香性，比苯容易发生亲电取代反应。由于吡咯遇酸易聚合，故一般不用酸性试剂进行卤化、磺化等反应。例如，在碱性介质中吡咯与碘作用可生成四碘吡咯。四碘吡咯常用来代替碘仿作伤口消毒剂。



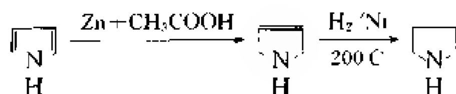
吡咯与三氧化硫和吡啶的络合物作用，可磺化生成α-吡咯磺酸。



吡咯在－10℃时，与乙酰基硝酸酯作用，主要得α-硝基吡咯，在四氯化锡存在下，吡咯亦能发生酰化反应。与苯酚相似，吡咯很易和芳香族重氮盐发生偶合作用，生成有色的偶氮化合物。



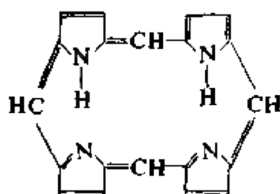
(C) 加成反应　吡咯与还原剂作用或催化加氢时，可生成二氢吡咯或四氢吡咯：



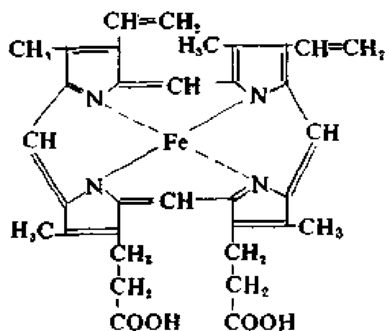
二氢吡咯和四氢吡咯都不是共轭体系，因此它们具有脂肪族仲胺的性质，它们都是较强的碱。

吡咯的衍生物在自然界分布很广，植物中的叶绿素和动物中的血红素都是吡咯的衍生物。此外还有胆红素、维生素 B_{12}等天然物质的分子中都含有吡咯或四氢吡咯环，它们在动、植物的生理上起着重要的作用。

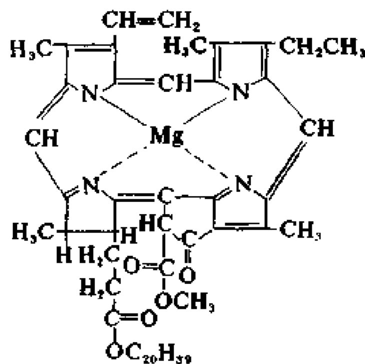
叶绿素和血红素的基本结构是由四个吡咯环的 α 碳原子通过四个次甲基（ —CH= ）相连而成的共轭体系，称为卟吩（旧称咁核），其取代物则称为卟啉。卟吩本身在自然界并不存在，但卟啉环系却广泛存在，一般是和金属形成络合物。在叶绿素中络合的金属原子是镁，在血红素中是铁、在维生素 B_{12}中则为钴。



卟吩(咁核)



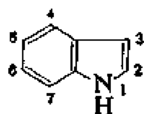
血红素



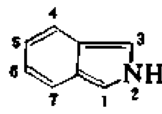
叶绿素 a

17.3.5　吲哚

吲哚是由苯环和吡咯环稠合而成的稠杂环化合物，因此也可叫做苯并吡咯。苯并吡咯类化合物有吲哚和异吲哚两类。



吲哚

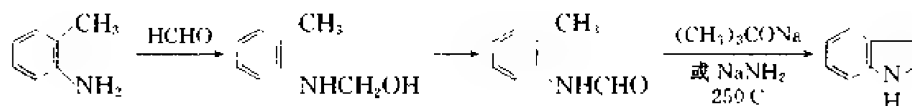


异吲哚

吲哚及其衍生物在自然界分布很广，常存在于动、植物中，如素馨花香精油及蛋白质的腐败产物中都有含量。在动物粪便中，也含有吲哚及其同系物β-甲基吲哚。天然植物激素β-吲哚乙酸，

一些生物碱如利血平[1]、麦角碱等都是吲哚的衍生物，它们在动、植物体内起着重要的生理作用。

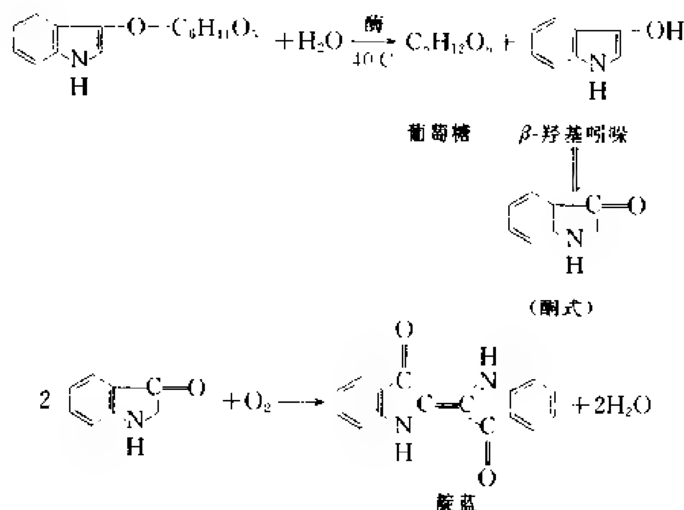
（1）制法　在实验室内，由邻甲苯胺制备吲哚最为简便。



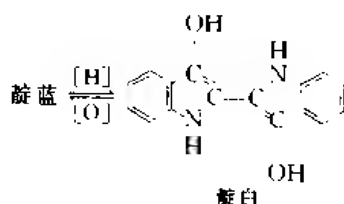
（2）性质　吲哚为片状结晶，熔点52℃，具有粪臭味，但纯吲哚的极稀溶液则有香味，可用于制造茉莉型香精。吲哚与吡咯相似，几乎无碱性，也能与钾作用生成吲哚钾。吲哚的亲电取代反应发生在β位上，加成和取代都在吡咯环上进行。吲哚也能使浸有盐酸的松木片显红色。

17.3.6　靛蓝

靛蓝是一种色泽鲜艳而又耐久的蓝色染料，它是最早发现的天然染料之一，也是我国古代最重要的蓝色染料。靛蓝为深蓝色固体，熔点390～392℃，不溶于水、醇及醚，可溶于氯仿及硝基苯中。靛蓝是从木蓝属和菘蓝植物中取得的靛素经水解生成β-羟基吲哚后，再被空气氧化而得到的。

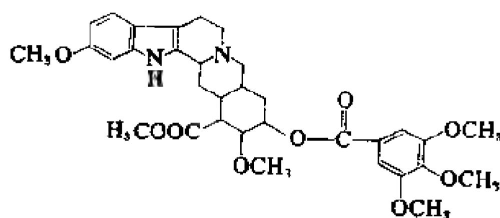


靛蓝是一种还原染料，可被还原为无色可溶性的靛白，然后放置空气中，又被氧化为原来不溶性的靛蓝。



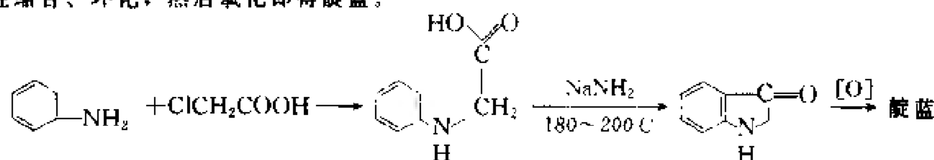
---

[1] reserpine，其结构如下：



（降血压药）

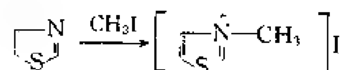
近代工业上，靛蓝由合成方法制得。一般先合成β-羟基吲哚，然后经氧化而变为靛蓝。例如用苯胺和氯乙酸为原料，经缩合、环化，然后氧化即得靛蓝。



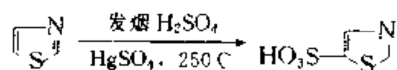
17.3.7 噻唑、吡唑及其衍生物

噻唑、吡唑都是具有两个杂原子的五元杂环。噻唑可看作噻吩的3位上CH被N取代，而吡唑可看作吡咯的2位上CH被N取代。由于噻唑、吡唑有噻吩、吡咯的基本结构，都形成闭合的共轭体系，因此都具有不同程度的芳香性。此外，由于还插入一个 —N═ 基，此氮原子上的未共用电子对在sp^2杂化轨道上，并不与环平面垂直，因此它不参与芳香大π共轭体系，可与质子结合而显示不同程度的碱性。

噻唑为无色液体，沸点117℃，相对密度1.2，碱性很弱（$pK_a=2.5$），但能与酸生成稳定的盐，和卤烷作用形成噻唑鎓盐。例如：



与噻吩比较，噻唑环上少一个碳原子，增加一个氮原子，这个氮原子的p轨道上有一个电子参加芳香大π共轭体系。由于氮的电负性较碳强，所以相对而言，噻唑环上的电子云密度比噻吩低，不易发生亲电取代反应。如在一般情况下，不起卤化反应，不与硝酸作用，磺化反应必须在硫酸汞存在下才能发生。

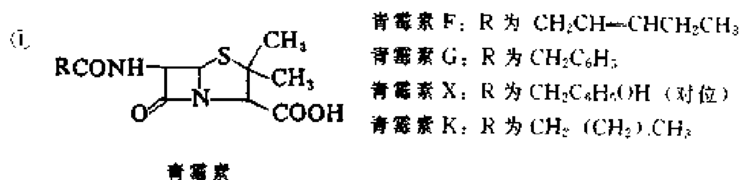


噻唑及其衍生物都存在于自然界中，也可用合成方法制备，如青霉素①、维生素$B_1$②、磺胺噻唑③、某些染料④、橡胶促进剂⑤都含有噻唑或氢化噻唑的结构。

吡唑为无色固体，熔点70℃，沸点188℃，能溶于水、醇、醚中，吡唑常呈两分子缔合状态。

---

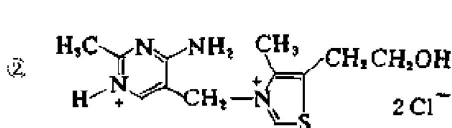
①



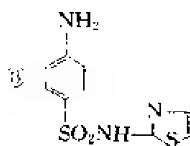
青霉素F：R为$CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$
青霉素G：R为$CH_2C_6H_5$
青霉素X：R为$CH_2C_6H_4OH$（对位）
青霉素K：R为$CH_2(CH_2)_5CH_3$

青霉素

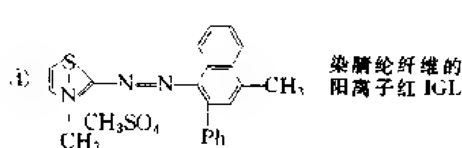
②



③

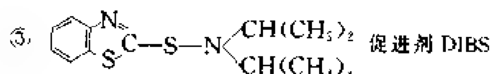


④

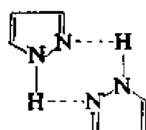


染腈纶纤维的阳离子红IGL

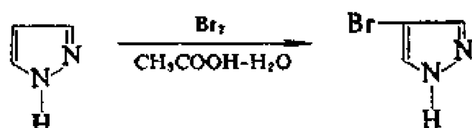
⑤



促进剂DIBS



吡唑具有弱碱性（$pK_a=2.5$）。吡唑环的芳香性比较明显，能发生硝化、磺化、卤化等取代反应，得到 4 位取代产物。例如：



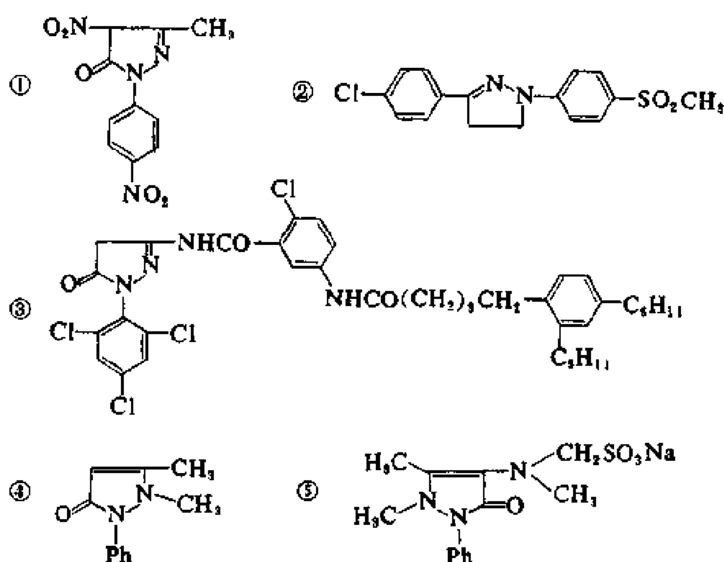
吡唑衍生物中最重要的是吡唑啉酮衍生物，亦常简称吡唑酮衍生物。例如，检定钙的试剂[①]、增白剂 AD[②]、彩色胶片中使用的成品红成色剂[③]，以及常用退热药的安替比啉[④]、安乃近[⑤]等都具有吡唑酮的基本结构。

17.4 六元杂环化合物

17.4.1 吡啶

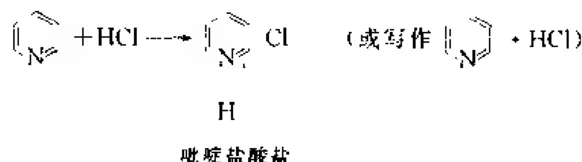
（1）存在和制取　吡啶存在于煤焦油及页岩油中。和它一起存在的还有甲基吡啶。工业上吡啶多从煤焦油中提取，将煤焦油分馏出的轻油部分用硫酸处理，则吡啶生成硫酸盐而溶解，再用碱中和，吡啶即游离出来，然后再蒸馏精制。

（2）性质　吡啶是无色而具有特殊臭味的液体，沸点 115℃，熔点－42℃，相对密度 0.982，可与水、乙醇、乙醚等混溶，还能溶解大部分有机化合物和许多无机盐类，因此吡啶是一个很好的溶剂。吡啶能与无水氯化钙络合，所以吡啶的干燥一般是用固体氢氧化钾或氢氧化钠进行干燥。



由于氮原子的电负性比碳原子强，杂环碳原子上的电子云密度有所降低，所以吡啶的亲电取代不如苯活泼，而与硝基苯类似。其主要化学性质如下：

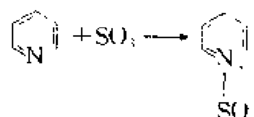
(A) 碱性　吡啶环上的氮原子有一对未共用电子对处于 sp^2 杂化轨道上，它并不参与环上的共轭体系，因此能与质子结合，具有弱碱性。它的碱性（$pK_a=5.2$）比苯胺强（$pK_a=4.7$），但比脂肪胺及氨弱得多，吡啶可与无机酸生成盐。例如：



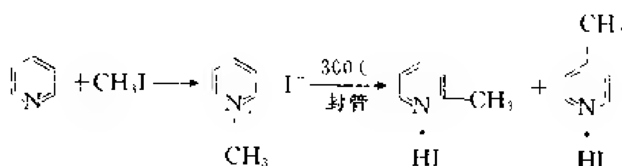
吡啶盐酸盐

因此吡啶可用来吸收反应中所生成的酸，工业上常称吡啶为缚酸剂。

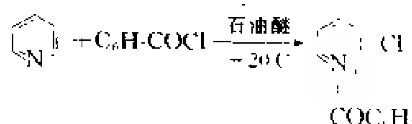
吡啶容易和三氧化硫结合成为无水 *N*-磺酸吡啶，后者可作为缓和的磺化剂。



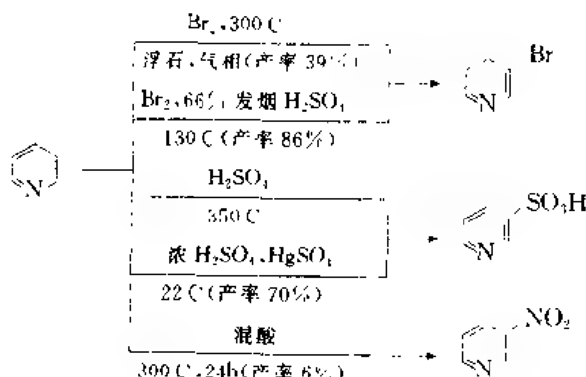
吡啶与叔胺相似，也可与卤烷结合生成相当于季铵盐的产物，这种盐受热则发生分子重排而生成吡啶的同系物：



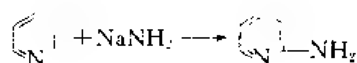
吡啶与酰氯作用也能生成盐，产物是良好的酰化剂。



(B) 取代反应　吡啶的亲电取代反应类似于硝基苯，发生在 β 位上。它较苯难于磺化、硝化和卤化。吡啶不能起傅列德尔-克拉夫茨反应。例如：

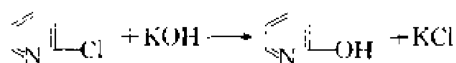


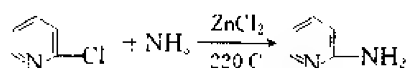
与硝基苯相似，吡啶可与强的亲核试剂起亲核取代反应，主要生成 α 取代产物。例如：



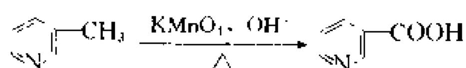
此反应称为齐齐巴宾反应。

与 2-硝基氯苯相似，2-氯吡啶与碱或氨等亲核试剂作用，可生成相应的羟基吡啶或氨基吡啶。

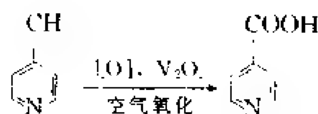




(C) 氧化与还原　吡啶比苯稳定，它不易被氧化剂氧化。吡啶的同系物氧化时，总是侧链先氧化而芳杂环不破坏，结果生成相应的吡啶甲酸。例如：



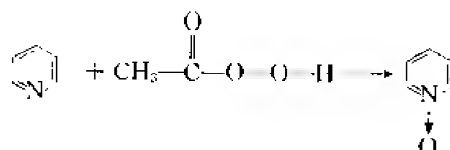
3-吡啶甲酸（烟酸）



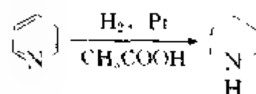
4-吡啶甲酸（异烟酸）

烟酸为 B 族维生素之一，用于治疗癞皮病、口腔类及血管硬化等症。异烟酸是制造抗结核病药物异烟肼（商品名叫雷米封）[1]的中间体。

吡啶用过氧羧酸氧化（或与 30% 的 H_2O_2 和 CH_3COOH 作用）时，生成吡啶 *N*-氧化物或称氧化吡啶：



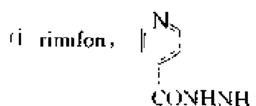
吡啶经催化氢化或用乙醇和钠还原，可得六氢吡啶。例如：

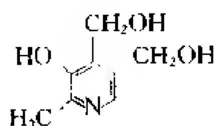


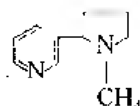
六氢吡啶又称哌啶，为无色具有特殊臭味的液体，沸点 106℃，熔点 −7℃，易溶于水。它的碱性比吡啶大，化学性质和脂肪族仲胺相似，常用作溶剂及有机合成原料。

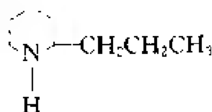
吡啶和哌啶的衍生物在自然界及药物中分布和存在甚广，例如维生素 B_6 以及吡啶环系生物碱中的烟碱（尼古丁）、毒芹碱和颠茄碱等。

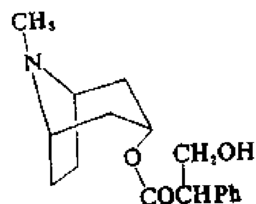
---

[1] rimifon，









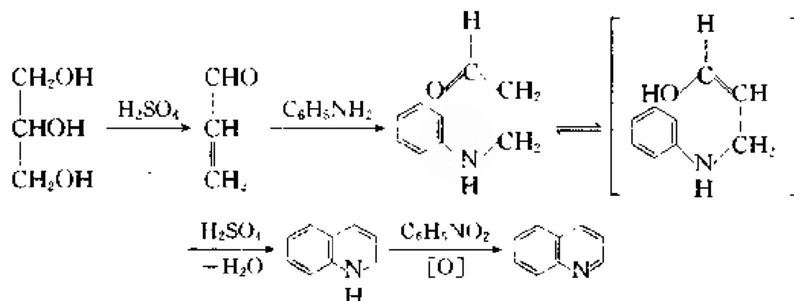
维生素 B_6　　　　烟碱　　　　毒芹碱　　　　颠茄碱（阿托品）

维生素 B_6 是维持蛋白质正常代谢的必要维生素。烟碱是有效的农业杀虫剂，也能被氧化剂氧化成烟酸。毒芹碱极毒，毒芹碱盐酸盐在小量使用时有抗痉挛作用。颠茄碱硫酸盐有镇痛及解痉挛等作用，常用作麻醉前给药、扩大瞳孔药及抢救有机磷中毒用药。

17.4.2　喹啉和异喹啉

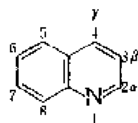
喹啉和异喹啉都是苯环与吡啶环稠合而成的化合物，它们是同分异构体，都存在于煤焦油和骨焦油中，可用稀硫酸提取，也可用合成方法制得。

(1) 喹啉　喹啉及其衍生物的常用制法是斯克洛浦合成法，即用苯胺、甘油、浓硫酸和硝基苯（或 As_2O_5 等缓和氧化剂）共热制得喹啉。反应过程可能是甘油首先在浓硫酸作用下脱水成丙烯醛，然后和苯胺发生加成生成 β-苯氨基丙醛，再经环化、脱水成二氢喹啉，最后被硝基苯氧化去氢变成喹啉。此反应实际上是一步完成的。



用其他芳胺或不饱和醛代替苯胺和丙烯醛，可以制备各种喹啉的衍生物。例如，用邻氨基苯酚代替苯胺，就可以制得8-羟基喹啉。苯胺环上间位有供电子基时，主要得到7-取代喹啉，有吸电子基时，则主要得到5-取代喹啉。

喹啉是无色油状液体，有特殊臭味，沸点238℃，相对密度1.095，难溶于水，易溶于有机溶剂。它是一种有用的高沸点溶剂。喹啉与吡啶有相似之处。它是一个弱碱（$pK_a=4.9$），与酸可以成盐。喹啉与重铬酸形成难溶的复盐 $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$，可用此法精制喹啉。喹啉也能与卤烷形成季铵盐。

喹啉是苯并吡啶，由于吡啶环上氮原子的电负性使吡啶环上电子云密度相对比苯环少，通常亲电取代基进入苯环，亲核取代基进入吡啶环。喹啉可有七种一元取代物 

。其化学反应举例如下：

$$\text{喹啉} \xrightarrow[0°C]{\text{浓 } H_2SO_4\text{、浓 } HNO_3} \text{8-硝基喹啉} + \text{5-硝基喹啉}$$

$$\text{喹啉} \xrightarrow{\text{浓 } H_2SO_4\text{、}220°C} \text{8-喹啉磺酸} + \text{5-喹啉磺酸（少量）}$$

$$\text{喹啉} \xrightarrow[100°C]{NaNH_2\text{、二甲苯}} \text{2-氨基喹啉}$$

$$\text{喹啉} \xrightarrow[H_2O\text{、}100°C]{KMnO_4} \text{2,3-吡啶二甲酸}$$

$$\text{喹啉} \xrightarrow[\text{或 } Sn+HCl]{H_2\text{、}Pt\text{、}H_2O\text{、}0.2MPa} \text{1,2,3,4-四氢喹啉}$$

1,2,3,4-四氢喹啉

$$\xrightarrow[40°C]{H_2\text{、}Pt\text{、}CH_3COOH} \text{十氢喹啉}$$

十氢喹啉

不少天然的和合成的产物中都含有喹啉环，例如抗疟药奎宁（又名金鸡纳碱）[①]、氯喹[②]、抗癌药喜树碱[③]、抗风湿病药阿托方（又名辛可芬）[④]等。

（2）异喹啉　异喹啉是一个具有香味的低熔点（24°C）结晶，沸点243°C，微溶于水，易溶于有机溶剂，能随水蒸气挥发。从煤焦油得到的粗喹啉中异喹啉约占1%，两者可利用碱性的不同来分开。异喹啉的碱性（$pK_a=5.4$）比喹啉（$pK_a=4.9$）强，这是因为异喹啉相当于是苄胺的衍生物，而喹啉可认为是苯胺的衍生物。

---

① （奎宁结构式：CH_3O、$HOCH$、CH_2、$CH=CH_2$、N）

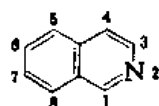
② （氯喹结构式：$NH-CH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$、CH_3、Cl、N）

③ （喜树碱结构式：HO、C_2H_5、N、O）

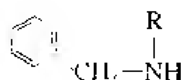
④ （阿托方结构式：COOH、N）

⑤ （结构式：CH_3O、CH_3O、N、CH_3O、OCH_3）

⑥ （结构式：O、O、N^+、OH^-、OCH_3、OCH_3）



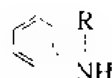
异喹啉



苄胺衍生物



喹啉



苯胺衍生物

工业上常利用喹啉的酸性硫酸盐溶于乙醇，而异喹啉的酸性硫酸盐则不溶的性质来进行分离。

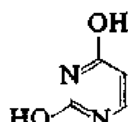
异喹啉可发生亲电取代反应，一般以5位取代产物为主，而发生亲核取代则主要在1位上，大致与喹啉相似。异喹啉的衍生物比较重要的有罂粟碱（见427页脚注⑤）、小蘖碱（又名黄连素）（见427页脚注⑥）等。

17.5 嘧啶、嘌呤及其衍生物

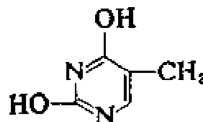
嘧啶又称间二嗪，是含有两个氮原子的六元杂环化合物，本身并不存在于自然界中。它为无色结晶，熔点22℃，易溶于水，它的碱性（$pK_a=1.3$）比吡啶弱（$pK_a=5.2$）。嘧啶的衍生物广泛分布于生物体内，在生理和药理上都具有重要作用。含有嘧啶环的碱性化合物，也常称为嘧啶碱，例如，嘧啶的羟基衍生物——尿嘧啶和胸腺嘧啶，以及尿嘧啶的氨基衍生物——胞嘧啶，它们是核酸的重要组成部分。维生素B_1和磺胺嘧啶中也含有嘧啶环。



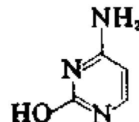
嘧啶



尿嘧啶

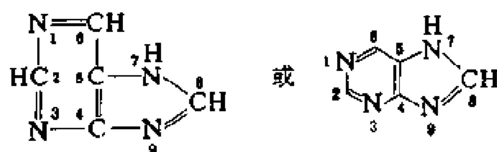


胸腺嘧啶

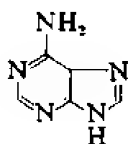


胞嘧啶

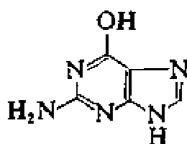
嘌呤是由一个嘧啶环和一个咪唑环稠合而成的。嘌呤为无色晶体，熔点216～217℃，易溶于水，其水溶液呈中性，但却能与酸或碱生成盐。嘌呤的结构式及原子编号如下：



嘌呤本身不存在于自然界中，但其衍生物（也常称为嘌呤碱）在自然界分布很广。如腺嘌呤和鸟嘌呤是核酸的组成部分。

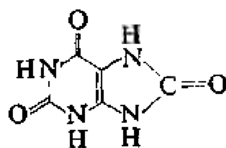


腺嘌呤

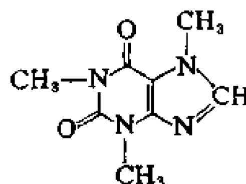


鸟嘌呤

尿酸和咖啡碱也是常见的嘌呤衍生物。尿酸是人体和高等动物核酸的代谢产物，存在于尿中。咖啡碱含于茶叶和咖啡内，对人体有兴奋、利尿等功用，是常用退热药APC中成分之一。



尿酸



咖啡碱

习　题

1. 写出下列各化合物的构造式：

   (1) 3-甲基吡咯　　(2) 碘化 *N*,*N*-二甲基四氢吡咯

   (3) 四氢呋喃　　(4) *β*-氯代呋喃

   (5) *α*-噻吩磺酸　　(6) 糠醛、糠醇、糠酸

   (7) *γ*-吡啶甲酸　　(8) 六氢吡啶

   (9) *β*-吲哚乙酸　　(10) 8-羟基喹啉

2. 用化学方法区别下列各组化合物：

   (1) 苯、噻吩和苯酚　　(2) 吡咯和四氢吡咯

   (3) 苯甲醛和糠醛

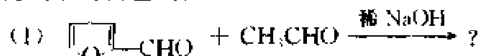
3. 用适当的化学方法，将下列混合物中的少量杂质除去：

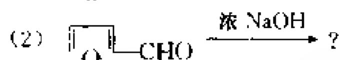
   (1) 苯中混有少量噻吩　　(2) 甲苯中混有少量吡啶

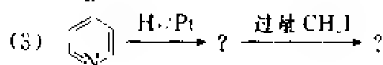
   (3) 吡啶中有少量六氢吡啶

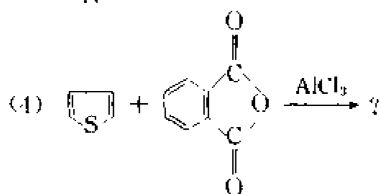
4. 试解释为什么噻吩、吡咯、呋喃比苯易发生亲电取代反应而吡啶比苯难发生？

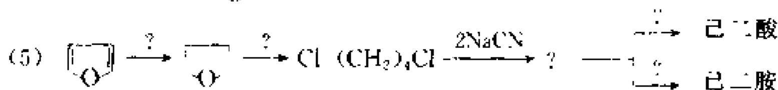
5. 完成下列反应式：

   (1) 

   (2) 

   (3) 

   (4) 

   (5) 

6. 用箭头表示下列化合物起反应时的位置：

   (1) 的溴化　　(2) COOH 的溴化

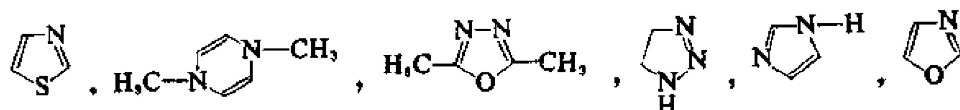
   (3) CH_3 的碘化　　(4) O_2N—　—CH_3 的硝化

(5) 3-硝基噻吩（NO_2）的溴化　　(6) 3-甲基噻吩（CH_3）的硝化

(7) CH_3—噻吩—OCH_3 的硝化　　(8) 2-甲基吲哚（CH_3，N—H）的硝化

7. 将苯胺、苄胺、吡咯、吡啶、氨按其碱性由强至弱的次序排列。

8. 下列各化合物哪些具有芳香性？



9. 嘌呤：（N、N、N、N—H）分子中，四个氮原子哪些属于吡啶型？哪些属于吡咯型？

10. 合成题：

(1) 糠醛 ⟶ 1,4-丁二醇

(2) 吡啶 ⟶ 2-羟基吡啶

(3) 呋喃 ⟶ 5-硝基糠酸

(4) 甲苯、甘油 ⟶ 6-甲基喹啉

(5) 正丙醇、糠醛 ⟶ α-甲基-β-(2-呋喃)丙烯酸

11. 杂环化合物 $C_5H_4O_2$ 经氧化后生成羧酸 $C_5H_4O_3$。把此羧酸的钠盐与碱石灰作用，转变为 C_4H_4O，后者与金属钠不起作用，也不具有醛和酮的性质。原来的 $C_5H_4O_2$ 的结构是什么？

第十八章　碳水化合物

18.1　概论

碳水化合物又称为糖类。它们是一类重要的天然有机化合物，对于维持动植物的生命起着重要的作用。例如，纤维素、淀粉、葡萄糖、果糖、肝糖等等都广泛存在于动植物中。此外，碳水化合物还是许多工业，如纺织、造纸、发酵、食品等工业的原料。在化学上，关于碳水化合物的研究，推进了立体化学的发展。

碳水化合物含有碳、氢、氧三种元素。从化学结构上来看，碳水化合物是多羟基醛或多羟基酮，或者是通过水解能生成多羟基醛（或酮）的化合物。然而，由于许多碳水化合物的分子式可以用通式 $C_x(H_2O)_y$ 来表示，例如葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ 可以写成 $C_6(H_2O)_6$，蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 可以写成 $C_{12}(H_2O)_{11}$，从形式上看，它们就好像是由碳和水组成的，碳水化合物这个名称就由此而生。虽然碳水化合物分子中的氢和氧并不是以水分子的形式存在的，并且有些同类化合物的分子式并不符合 $C_x(H_2O)_y$ 这个通式（例如鼠李糖 $C_6H_{12}O_5$，其分子中 H 和 O 的比例就不是 2∶1），然而“碳水化合物”这一名称沿用已久，所以至今仍普遍使用。

自然界中存在的碳水化合物都具有旋光性。并且一对对映体中只有一个异构体天然存在。例如，在自然界中只有右旋的葡萄糖存在，左旋的葡萄糖是没有的。

碳水化合物根据结构和性质，可以分为单糖、低聚糖和多糖三类。

（1）单糖　单糖是不能水解成更简单的多羟基醛（或酮）的碳水化合物。例如葡萄糖、果糖都是单糖。单糖一般为无色晶体，且具有甜味，能溶于水。

（2）低聚糖　低聚糖是水解后每一分子能生成 2～10 个单糖分子的碳水化合物。能生成两分子单糖的是二糖，能生成三分子单糖的是三糖，等等。例如蔗糖（水解后生成一分子葡萄糖和一分子果糖）、麦芽糖（水解后生成两分子葡萄糖）都是二糖。低聚糖一般也是晶体，仍具有甜味，且易溶于水。

（3）多糖　多糖是水解后每一分子能生成 10 个以上单糖分子的碳水化合物。天然多糖一般由 100～300 个单糖单元构成。例如淀粉、纤维素都是多糖。多糖大多是无定形固体，没有甜味，难溶于水。

低聚糖和多糖都是由单糖构成的。因此，本章重点讨论单糖。

18.2　单糖的结构

在自然界中，单糖或者以游离状态或者以衍生物的形式广泛存在着。葡萄糖和果糖都是重要的单糖。它们的分布最广。

葡萄糖存在于葡萄汁和其他果汁中，以及植物的根、茎、叶、花等部位。在动物的血液里也含有葡萄糖。它是人体内新陈代谢不可缺少的营养物质。天然的葡萄糖是右旋的，故又名右旋糖。在工业上，葡萄糖可以由淀粉或纤维素水解而得。它除用作营养剂外，还是合成维生素C的原料，工业上也用作缓和的还原剂。

果糖在水果和蜂蜜中的存在量都相当丰富。天然果糖是左旋的，故又名左旋糖。果糖是常见糖类中最甜的糖，可用作营养剂、防腐剂等。

核糖和2-脱氧核糖（见18.3.4）是核酸（见19.4）的组成部分。凡有生命的地方，都有核酸存在。

葡萄糖是重要的且有代表性的单糖，故以下关于单糖的结构和性质的讨论，多以葡萄糖为例。

18.2.1　单糖的开链结构

单糖的结构是根据它们的化学性质推导出来的。现在已经证明单糖有开链结构，也有环状结构。

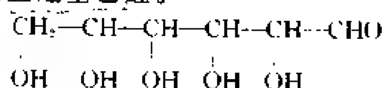
许多化学事实说明单糖是多羟基醛或者多羟基酮。例如葡萄糖就是多羟基醛。它的开链结构的确定是以如下一些事实为依据的。

（1）经分析证明，葡萄糖的分子式是$C_6H_{12}O_6$。用钠汞齐还原，可以生成己六醇；用碘化氢进一步还原，则得到正己烷。这说明葡萄糖的碳链骨架是C—C—C—C—C—C。

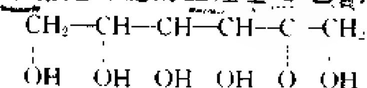
（2）葡萄糖可以与羟胺、苯肼等羰基试剂作用，说明它含有羰基。葡萄糖用溴水氧化后，生成的含有羧基的化合物，仍有六个碳原子（碳链未断裂），这说明葡萄糖的羰基是个醛基。

（3）葡萄糖与乙酸酐作用，可以生成五乙酰基衍生物，这说明它含有五个羟基。由于两个羟基在同一个碳上的结构是不稳定的，所以这五个羟基应是分别连在五个碳原子上的。

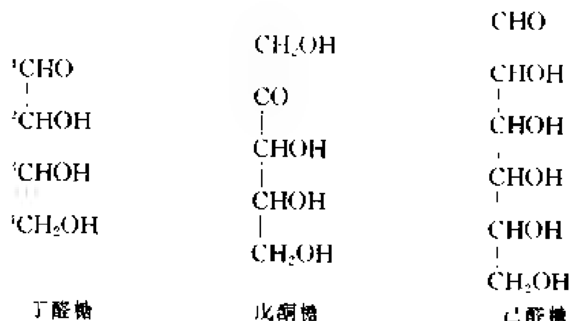
由此推知，葡萄糖是开链的五羟基己醛：



同样，用化学方法可以证明果糖是开链的五羟基-2-己酮。



单糖根据所含的羰基是醛基还是酮基，称为醛糖或酮糖。又根据所含碳原子是三、四、五、……分别称为丙糖、丁糖、戊糖等等。这两种分类法常合并使用。例如：



在书写单糖的开链结构时，一般将碳链竖写，羰基写在上端。碳链的编号从靠近羰基的一端开始。

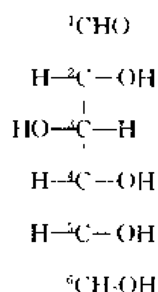
常见的单糖是己糖。其中最重要的己醛糖是葡萄糖，最重要的己酮糖是果糖。

18.2.2 单糖的构型

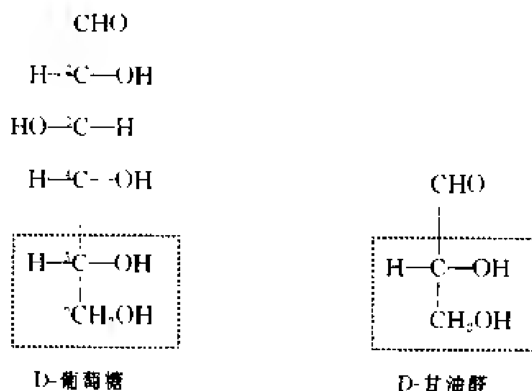
最简单的单糖是2,3-二羟基丙醛（俗名甘油醛，CH_2OH CHOH CHO）和二羟基丙酮（CH_2OH—CO—CH_2OH）。其中甘油醛含有一个手性碳原子，因此它有一对对映体。它们的菲舍尔投影式和名称如下：



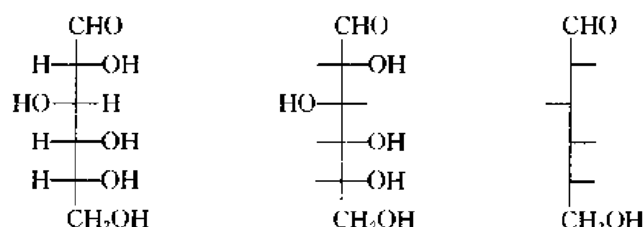
碳原子数更多的单糖，也都有手性碳原子。因此都有构型不同的立体异构体。手性分子的立体异构体的数目与分子中手性碳原子的数目有关。含有 n 个手性碳原子的化合物的立体异构体总数，一般是 2^n 个。丁醛糖有两个手性碳原子，因此有四种立体异构体。戊醛糖又多一个手性碳原子，共有八种立体异构体。己醛糖则有 $2^4=16$ 种立体异构体。单糖分子中各手性碳原子的构型是用化学方法确定的。天然葡萄糖通过化学方法已经确定具有如下的构型。



命名单糖时，分子构型可以用 R-S 标记法把每一个手性碳原子的构型都标出来，例如天然葡萄糖的名称是（$2R$，$3S$，$4R$，$5R$）-2,3,4,5,6-五羟基己醛。但是在碳水化合物化学中，碳水化合物的名称常用俗名，而分子构型就常用D-L标记法表示。凡分子中离羰基最远的手性碳原子的构型，与D-甘油醛的构型相同的碳水化合物，其构型属于D型。反之，则属于L型。天然葡萄糖的C-5构型与D-甘油醛的相同，所以它是D-葡萄糖。



为书写方便起见，单糖的投影式也常用较简单的式子表示。例如 D-葡萄糖就可用以下几种方法简写：



天然存在的单糖大多数是 D 型的。例如自然界中的葡萄糖和果糖都是 D 型糖。

表 18-1 所列是含三个到六个碳原子的所有 D 型醛糖的投影式和名称。与它们相对映的同等数目的 L 型醛糖不再列出。

表 18-1 D 型醛糖

名称	投影式（自上而下）
D-(+)-甘油醛	CHO; —OH; CH_2OH
D-(−)-赤藓糖	CHO; —OH; —OH; CH_2OH
D-(−)-苏阿糖	CHO; HO—; —OH; CH_2OH
D-(−)-核糖	CHO; —OH; —OH; —OH; CH_2OH
D-(−)-阿拉伯糖	CHO; HO—; —OH; —OH; CH_2OH
D-(+)-木糖	CHO; —OH; HO—; —OH; CH_2OH
D-(−)-来苏糖	CHO; HO—; HO—; —OH; CH_2OH
D-(+)-阿洛糖	CHO; —OH; —OH; —OH; —OH; CH_2OH
D-(+)-阿卓糖	CHO; HO—; —OH; —OH; —OH; CH_2OH
D-(+)-葡萄糖	CHO; —OH; HO—; —OH; —OH; CH_2OH
D-(+)-甘露糖	CHO; HO—; HO—; —OH; —OH; CH_2OH
D-(−)-古罗糖	CHO; —OH; —OH; HO—; —OH; CH_2OH
D-(−)-艾杜糖	CHO; HO—; —OH; HO—; —OH; CH_2OH
D-(+)-半乳糖	CHO; —OH; HO—; HO—; —OH; CH_2OH
D-(+)-太罗糖	CHO; HO—; HO—; HO—; —OH; CH_2OH

18.2.3 单糖的环状结构，变旋光现象和糖苷

(1) 问题的提出　葡萄糖的开链结构式是由它的一些性质推导出来的，因此这种结构式能说明葡萄糖的许多化学性质。但是，葡萄糖还有一些性质却与这种结构式不相符。例如：

(A) 葡萄糖在碱的存在下，与硫酸二甲酯作用，即转化成五甲基葡萄糖。葡萄糖有醛的性质，但五甲基葡萄糖没有醛的性质。将五甲基葡萄糖在稀酸中进行水解，只有一个甲氧基容易

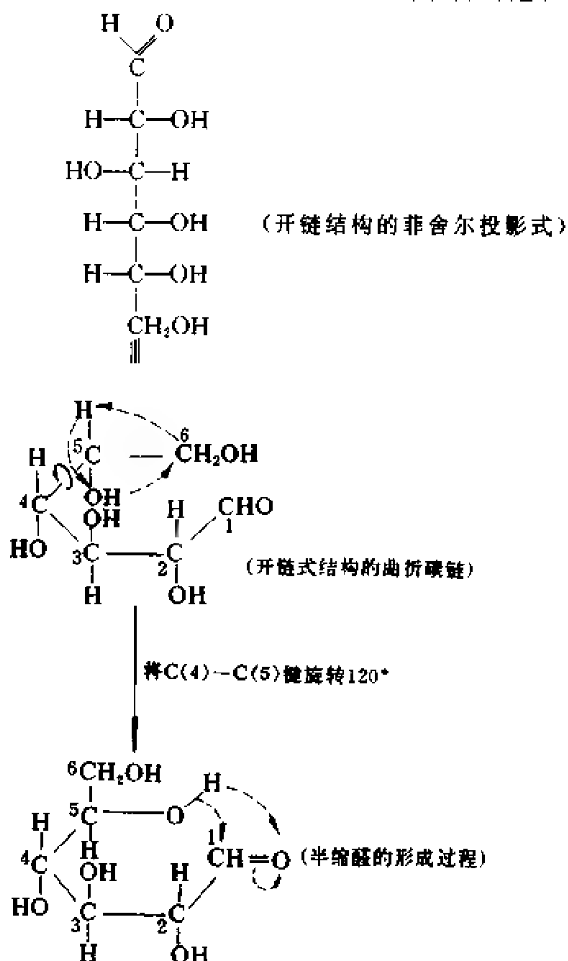
水解掉，从而生成四甲基葡萄糖。这四甲基葡萄糖却又有原来葡萄糖所具有的醛的特性。

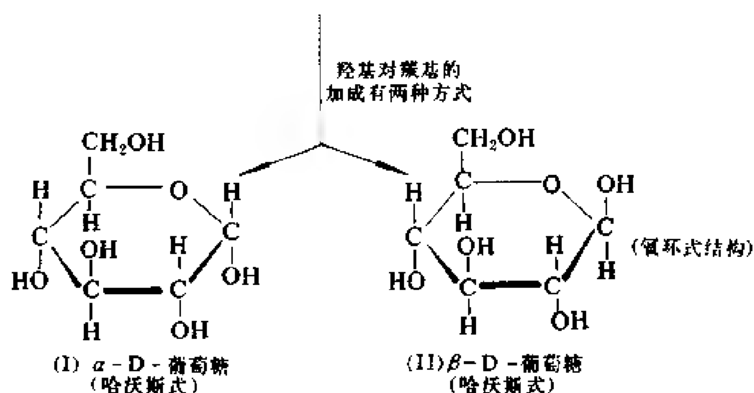
以上这些性质用开链的五羟基醛结构不能加以解释。因为如果是这种开链结构与硫酸二甲酯作用而把五个羟基甲基化了，生成的五甲基葡萄糖不应失去醛的特性，并且五个甲氧基中也不应该有一个特别容易水解。

(B) 葡萄糖是具有旋光性的化合物，它应该具有一定的比旋光度。但是用新配制的葡萄糖水溶液测定其比旋光度，所得数据是+112°，而若将溶液放置一些时候再测定，比旋光度数值下降，并且随着时间的延长，比旋光度不断下降，直至降到+52.7°才不再变化。这种比旋光度会发生变化的现象，叫做变旋光现象。这个现象用开链式结构无法解释。

(2) 环状结构与开链结构的互变异构　经过深入研究，并受到醛可以与醇作用生成半缩醛这一反应的启示，有人提出葡萄糖具有分子内的醛基与醇羟基形成半缩醛的环状结构。现已得到证实。

D-葡萄糖的环状结构是C-1醛基和C-5羟基形成半缩醛的结果。这个半缩醛具有六元环。组成环的原子除碳外，还有一个氧。所以糖的这种环状半缩醛结构又叫做氧环式结构。D-葡萄糖由开链式结构，通过C-5羟基对羰基的加成，变成氧环式结构的过程，可表示如下：





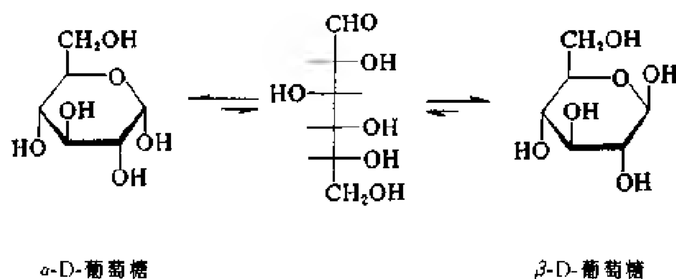
(I) α-D-葡萄糖
(哈沃斯式)
(II)β-D-葡萄糖
(哈沃斯式)

由开链式变成氧环式时，C-5 羟基加到C-1 羰基上，形成一个环状半缩醛。羰基是平面结构，羟基可以从平面的这一边，也可以从平面的另一边加上去。加成后，C-1 变成了手性碳原子。所以羟基从羰基平面两边加上去的结果是生成 C-1 构型不相同的两种氧环式结构。这两种氧环式除 C-1 构型不同外，其余手性碳原子的构型都相同，因此它们是差向异构体。在碳水化合物化学中，这种半缩醛碳原子构型不相同的差向异构体又叫做异头体。半缩醛的碳就叫做异头碳。

在上图中，单糖环状半缩醛结构是用一个平面六边形表示的。这种环状结构式叫做哈沃斯式。在书写哈沃斯式时，通常把环上氧原子写在右上角；碳原子编号按顺时针排列。于是原来菲舍尔投影式中左边的羟基就处于环平面的上方，原来在右边的羟基就处于环平面的下方。而 D 型糖的两个异头体中，C-1 羟基在环平面下方的又叫做 α-异构体［如上式中的（I）］；C-1 羟基在环平面上方的叫做 β-异构体［如上式中的（Ⅱ）］。当不需要表示出异头碳的构型是 α 还是 β 时，D-葡萄糖的氧环式可如下表示：



由以上的讨论可以看出，D-葡萄糖有两种：α-D-葡萄糖和 β-D-葡萄糖。它们都是晶体，都能由天然葡萄糖水溶液中结晶得到，但结晶时所需条件不同。于 50℃以下的水溶液中结晶得到的是 α-D-葡萄糖，熔点 146℃，比旋光度+112°。于 98℃或更高温度下，从水溶液中结晶出来的是 β-D-葡萄糖，熔点 150℃，比旋光度+18.7°。这两种晶体都是稳定的。但是在水溶液中它们能够开环，并与开链式结构互相转化。在开链式结构转化成氧环式结构时，既可形成 α-异头体，又可形成 β-异头体。所以无论是将 α-D-葡萄糖结晶溶解于水，还是将 β-D-葡萄糖结晶溶解于水，所得的水溶液中 α-D-葡萄糖、β-D-葡萄糖和开链结构三者是并存的。这种互变异构可表示如下：

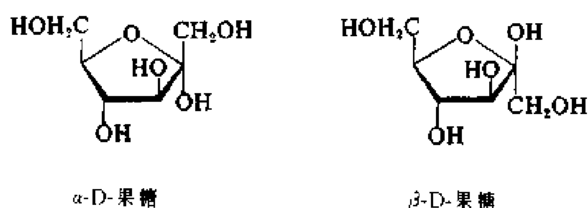


α-D-葡萄糖　　　　β-D-葡萄糖

当互变异构达到动态平衡时，α-D-葡萄糖约占36%，β-D-葡萄糖约占64%，而开链式含量极少。通常得到的葡萄糖结晶是α-D-葡萄糖，用其新配制溶液测定，其比旋光度为+112°。将溶液放置一段时间再测定，比旋光度下降。这是因为有一部分α-D-葡萄糖通过开链结构转化成了比旋光度较小的β-D-葡萄糖。随着α-D-葡萄糖和β-D-葡萄糖的继续相互转化，混合物中α型的含量继续减少，所以比旋光度继续下降。直到互变达到动态平衡，比旋光度才不再改变，此时混合物的比旋光度是+52.7°。这就是葡萄糖所以有变旋光现象，并且达到+52.7°就不再变化的原因。若将β-D-葡萄糖晶体配成水溶液，由于同样的原因，也有变旋光现象，最初比旋光度为+18.7°，以后逐渐升高，直至升到+52.7°，也不再改变。

葡萄糖的环状结构没有游离羰基，不能发生羰基的典型反应。只有开链式葡萄糖有羰基特性。在葡萄糖水溶液中，两种氧环式和开链式同时存在。虽然开链式在平衡混合物中含量很少，但当葡萄糖水溶液遇到羰基试剂时，这少量的开链式结构能与试剂发生反应，并由此破坏平衡，使氧环式不断向开链式移动，所以葡萄糖的水溶液能显示羰基的特性。

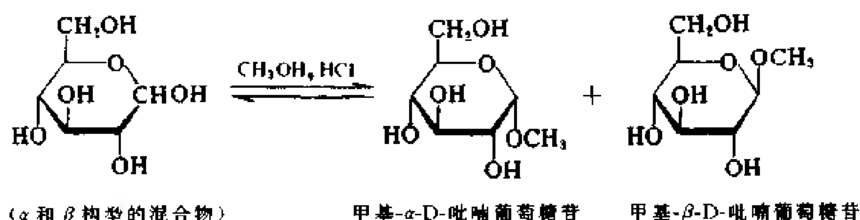
实验证明，不仅葡萄糖，其他单糖在溶液中也是主要以氧环式结构存在，都有变旋光现象，都表现有羰基的特性。葡萄糖的氧环式结构主要是六元环的。但有些单糖的氧环式结构是五元环的。例如，D-果糖在溶液中主要是以五元氧环结构存在的，并且也有α-和β-两种构型。



α-D-果糖　　　　β-D-果糖

糖的六元氧环像杂环化合物吡喃的环一样，是由五个碳原子、一个氧原子组成的；而五元氧环像呋喃环一样，由四个碳原子、一个氧原子组成。因此，常把具有六元氧环结构的糖叫做吡喃糖，具有五元氧环结构的糖叫做呋喃糖。这样，α-和β-D-葡萄糖的氧环式结构的全名就分别是α-D-吡喃葡萄糖和β-D-吡喃葡萄糖。α-和β-D-果糖的氧环式结构就分别是α-D-呋喃果糖和β-D-呋喃果糖。

（3）糖苷　醛与醇作用生成的半缩醛在酸的存在下，很容易再与一分子醇作用，生成缩醛（见12.4.1）。葡萄糖的环状半缩醛也有这种性质。在D葡萄糖的甲醇溶液中通入氯化氢，即能生成异头碳上羟基变成甲氧基的缩醛。

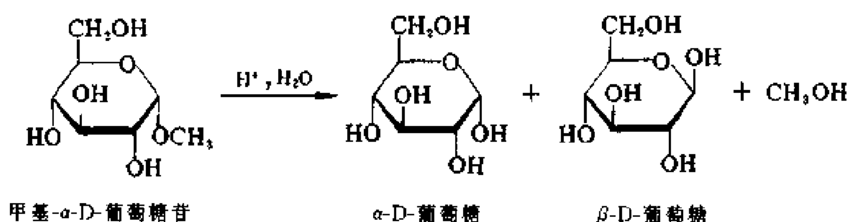


（α和β构型的混合物）　　甲基-α-D-吡喃葡萄糖苷　　甲基-β-D-吡喃葡萄糖苷

在碳水化合物化学中，糖的这种由半缩醛羟基转化而形成的衍生物，叫做糖苷（旧称糖甙）。糖的半缩醛结构中，异头碳上的羟基就叫做苷羟基。与碳水化合物形成苷的非糖物质叫做苷元。糖和苷元之间的键叫做苷键。所以葡萄糖与甲醇生成的化合物就叫甲基葡萄糖苷。它的苷元就是甲醇。

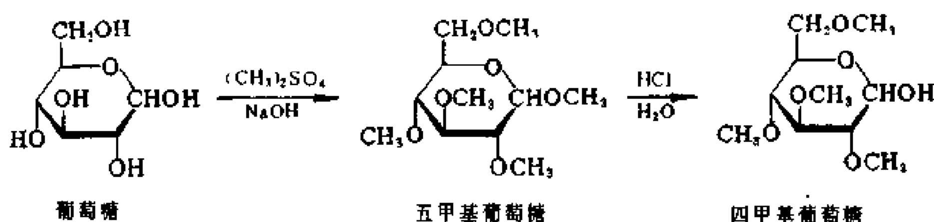
葡萄糖在溶液中有α-和β-两种半缩醛结构。因此与甲醇作用所生成的苷也有α-和β-两种。它们是非对映体，用物理方法可以把它们分离开来。在糖苷分子中没有苷羟基。这种环状结构不能与开链结构互变。所以糖苷没有变旋光现象，也不具有羰基的特性。

糖苷像一般的缩醛一样，在碱性条件下是稳定的，但在酸性条件下很容易水解。用酸处理糖苷水溶液，苷键即断裂而生成糖和苷元。例如，甲基-α-D-葡萄糖苷在酸性溶液中即水解成葡萄糖和甲醇。苷水解成糖后，分子中有了苷羟基，于是异头体就可以通过开链式相互转变。所以由α-D-葡萄糖苷水解得到的，不单是α-D-葡萄糖，而是α-和β-两种葡萄糖的混合物。



甲基-α-D-葡萄糖苷　　α-D-葡萄糖　　β-D-葡萄糖

葡萄糖用硫酸二甲酯甲基化后，生成的是环状结构中的五个羟基全变成甲氧基的衍生物——五甲基葡萄糖。这五个甲氧基中，有四个是由醇羟基形成的。它们像一般的醚一样，相当稳定，不容易水解。还有一个甲氧基则是由苷羟基形成的，它像缩醛一样，很容易酸性水解。五甲基葡萄糖是个糖苷，没有醛的特性。在稀酸中水解时，只有苷键能被水解。水解后的四甲基葡萄糖含有苷羟基，具有醛的特性。



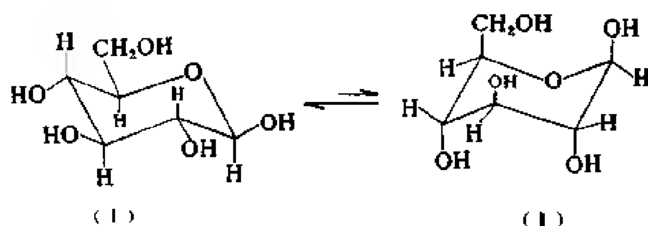
葡萄糖　　五甲基葡萄糖　　四甲基葡萄糖

18.2.4　吡喃糖的构象

在D-葡萄糖水溶液中，β-D-葡萄糖含量比α-D-葡萄糖多（64∶36）。这是因为前者比后者稳定。而这种相对稳定性与它们的构象有关。

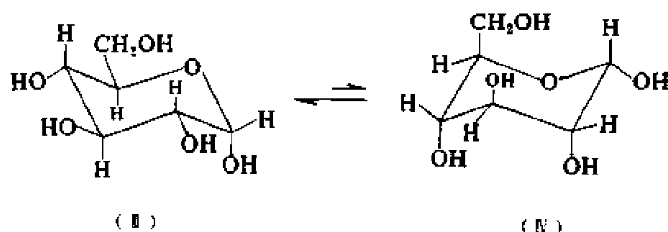
在哈沃斯式中，吡喃糖的六元环是表示在一个平面上的。但实际上，这种六元环在空间的

排布与环己烷类似，也是椅型构象。环己烷的椅型构象有两种，它们可以互相翻转。吡喃糖的椅型构象也是这样。例如β-D-葡萄糖的两种椅型构象如下：



在这两种椅型构象中，(Ⅰ)比(Ⅱ)稳定得多。因为(Ⅰ)的五个较大的基团都在 e 键上，而(Ⅱ)的却都在 a 键上。(Ⅰ)和(Ⅱ)的能量差估计为25kJ/mol。所以β-D-葡萄糖基本上以(Ⅰ)构象存在。

α-D-葡萄糖也有两种椅型构象：



(Ⅲ)比(Ⅳ)较为稳定，这是因为它只有一个取代基(即苷羟基)在 a 键上。而(Ⅳ)除苷羟基在 e 键上，其他取代基都在 a 键上。但是(Ⅲ)的稳定性不如β-葡萄糖的构象(Ⅰ)(它的所有取代基都在 e 键上)。这就是为什么葡萄糖的互变平衡混合物中，β-异头体所以占优势的主要原因。

前已述及，天然存在的单糖大都是D型的。在所有D型己醛糖中，只有葡萄糖能有五个取代基全在 e 键上因而很稳定的构象。由此可见，单糖中葡萄糖在自然界存在量最多，分布也最广，并不是偶然的，而是由葡萄糖的分子结构所决定的。

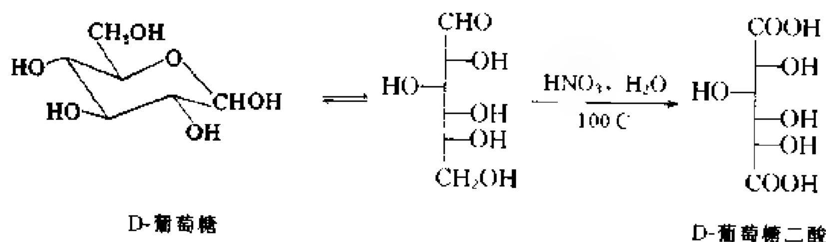
18.3 单糖的反应

单糖具有羟基和羰基，能够发生这些官能团的特征反应。例如作为醇，它可以生成醚和酯；作为醛、酮，它可以进行加成、氧化和还原等反应。

18.3.1 氧化反应

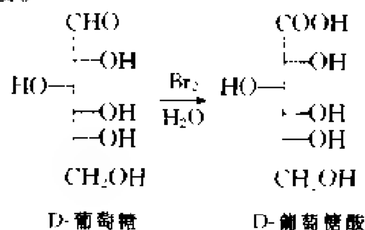
单糖能被多种氧化剂氧化。硝酸、溴水，甚至更弱的氧化剂都能使单糖氧化。

硝酸是较强的氧化剂，在硝酸的氧化下，醛糖的醛基和伯醇基都可以被氧化，氧化结果生成糖二酸。例如，D-葡萄糖在稀硝酸中加热，即生成D-葡萄糖二酸。



单糖的晶体是氧环式结构。在溶液中则氧环结构与开链结构同时存在，达到平衡时氧环结构为主，开链结构少量。当单糖溶液与氧化剂作用时，开链式被氧化。这就破坏了原来的平衡，于是平衡向转化成开链结构的方向移动。就这样，平衡不断移动，反应不断进行，直至单糖或者氧化试剂全部反应完为止。所以单糖溶液在反应时，表现得就好像糖分子全是开链结构一样。为此，在写单糖的化学反应式时，一般只写开链结构式就可以说明反应的过程。

溴水也是氧化剂，它可以把醛糖的醛基氧化成羰基，生成糖酸。例如，D-葡萄糖在 pH＝6 的溴水溶液中，即氧化成 D-葡萄糖酸。



D-葡萄糖　　D-葡萄糖酸

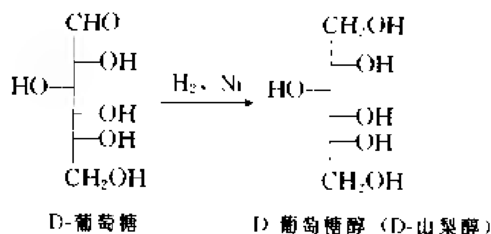
过碘酸也能使单糖氧化。氧化结果，相邻两个羟基所在的碳原子之间断键，生成一些碳链较短的氧化产物。

费林试剂和托伦斯试剂（见 12.4.3）都是弱氧化剂，常用来鉴别醛。除醛外，α-羟基酮也很容易被这些弱氧化剂所氧化，所以这些试剂也可用来鉴别 α-羟基酮。醛糖具有醛基，酮糖则都是 α 碳上有羟基的酮，所以它们都能被费林试剂或托伦斯试剂所氧化。这些试剂都是碱性试剂。在碱性条件下，单糖的氧化反应是比较复杂的。醛糖的醛基可被氧化成羧基；酮糖的 α 羟基可被氧化成羰基；此外，糖的碳链还可能发生断裂。

在碳水化合物化学中，常把与费林试剂和托伦斯试剂呈正反应的糖叫做还原糖。反之，与这些试剂呈负反应的叫做非还原糖。单糖的氧环结构都有苷羟基，其溶液中都有开链结构存在，所以单糖都是还原糖。分子中没有苷羟基的糖，则是非还原糖。

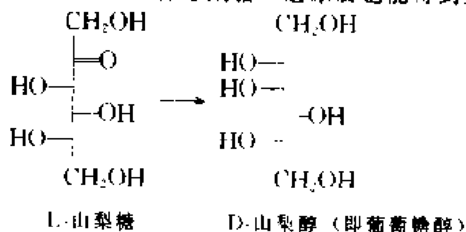
18.3.2　还原反应

单糖用还原剂还原，或用催化加氢的方法，都可以变成糖醇。例如，D-葡萄糖还原后生成 D-葡萄糖醇。



D-葡萄糖　　D-葡萄糖醇（D-山梨醇）

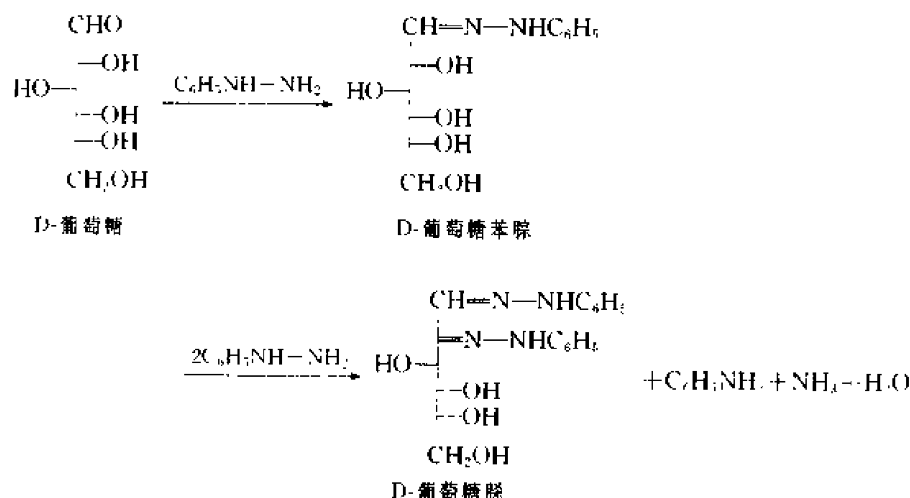
D-葡萄糖醇又叫做 D-山梨醇。因为由 L-山梨糖（一种己酮糖）还原后也能得到这个化合物。



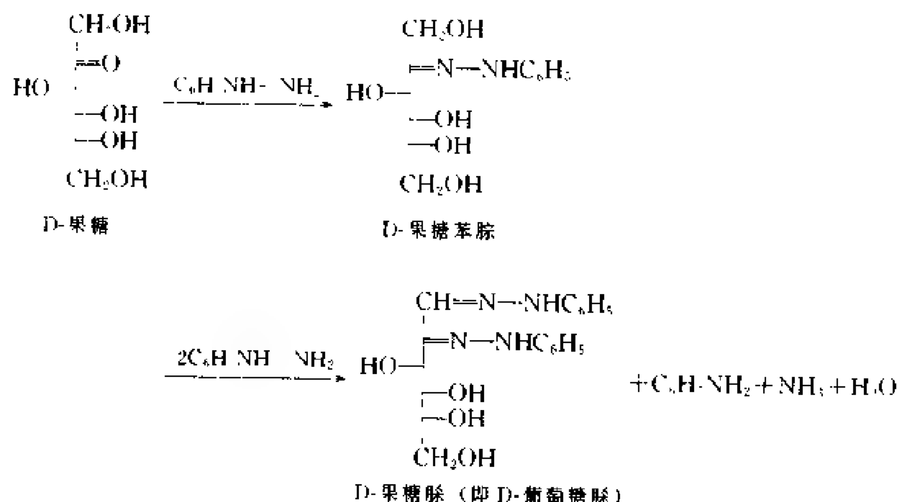
L-山梨糖　　D-山梨醇（即葡萄糖醇）

18.3.3 与苯肼反应

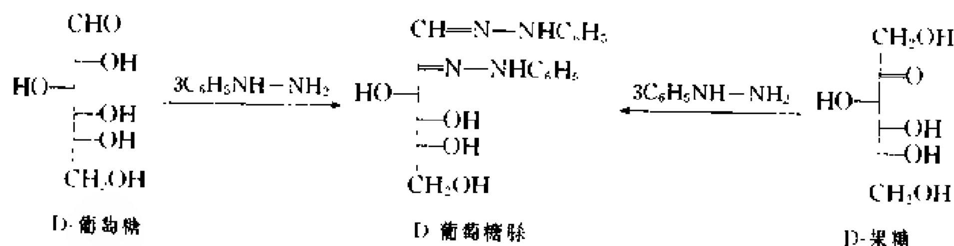
单糖与苯肼作用时，开链结构的羰基发生反应，生成苯腙。单糖苯腙能继续再与两分子苯肼反应，生成含有两个苯腙基团的化合物，糖与过量苯肼作用生成的这种衍生物叫做糖脎。例如，D-葡萄糖生成脎的反应可表示如下：

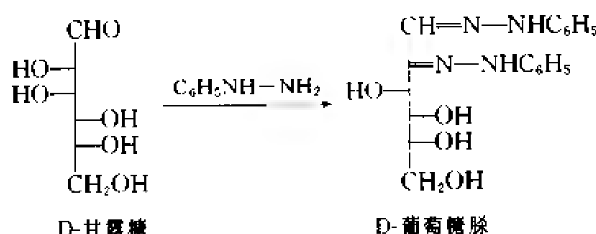


酮糖也能与苯肼作用生成脎。例如，D-果糖生成脎的反应可表示如下：



己糖与苯肼作用生成脎时，只是C-1和C-2的基团发生反应。C-3、C-4、C-5的构型不受影响。因此，凡C-3、C-4、C-5构型相同的己糖，所生成的脎都是相同的。例如，D-葡萄糖、D-果糖和D-甘露糖生成的是同样的脎。



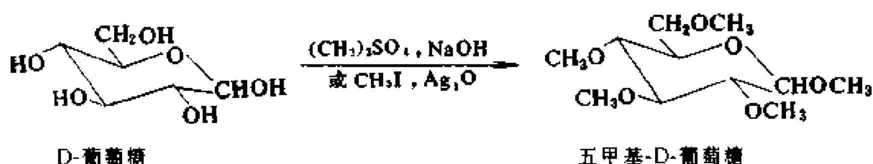


D-甘露糖　　D-葡萄糖脎

脎都是不溶于水的亮黄色晶体，有一定的熔点。不同的糖脎，结晶形态不同，熔点也不同。所以，可以利用脎的生成对糖进行鉴定。

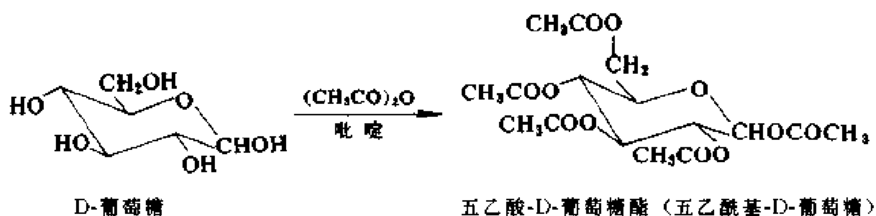
18.3.4　生成醚和酯

单糖的羟基除苷羟基外，都是醇羟基，与适当的试剂作用，可以得到单糖的醚或酯。例如，D-葡萄糖与硫酸二甲酯在碱的存在下作用，或者与碘甲烷和氧化银作用，氧环结构中的所有羟基都能变成甲氧基，得到五甲基葡萄糖。



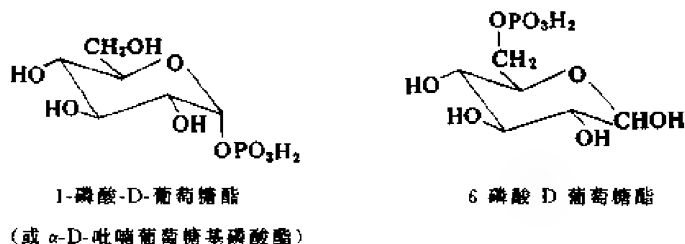
D-葡萄糖　　五甲基-D-葡萄糖

D-葡萄糖与乙酸或乙酸酐作用，则发生酯化反应，生成五乙酸葡萄糖酯。



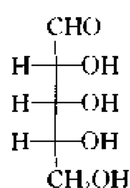
D-葡萄糖　　五乙酸-D-葡萄糖酯（五乙酰基-D-葡萄糖）

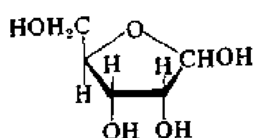
碳水化合物的磷酸酯在生命活动中有特殊的重要性。它们是许多代谢过程的中间体，例如，在肝糖的生物合成和降解过程中，都含有 α-D-吡喃葡萄糖基磷酸酯和 6-磷酸-D-葡萄糖酯。



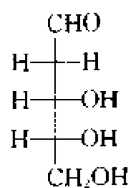
1-磷酸-D-葡萄糖酯
（或 α-D-吡喃葡萄糖基磷酸酯）
6 磷酸 D 葡萄糖酯

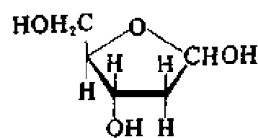
核糖和 2-脱氧核糖都是戊醛糖，它们的磷酸酯是核酸的组成部分。核酸中的核糖和 2-脱氧核糖是 D 型的。它们的开链式结构和氧环式结构如下：





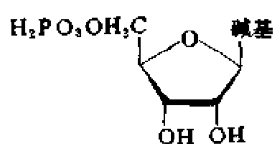
D-核糖



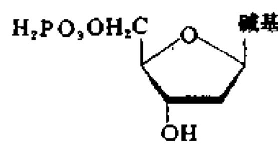


D-2-脱氧核糖

核糖和2-脱氧核糖与某些碱性杂环化合物形成的β-糖苷，在生物化学中叫做核苷。核苷的5位羟基与磷酸所形成的酯叫做核苷酸。可用通式表示如下：



核糖核苷酸

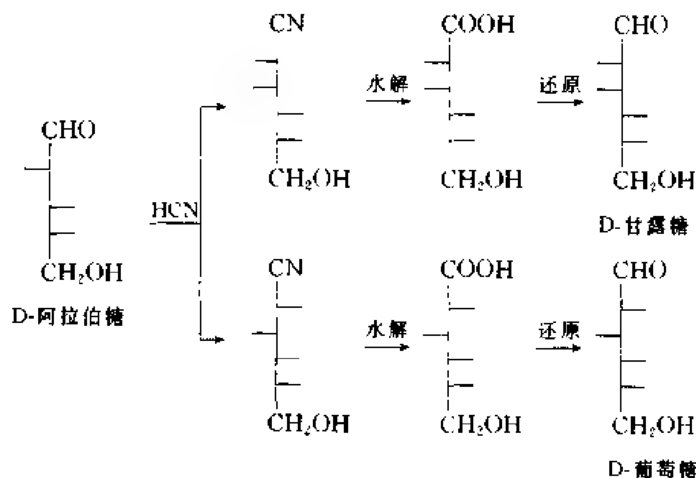


2-脱氧核糖核苷酸

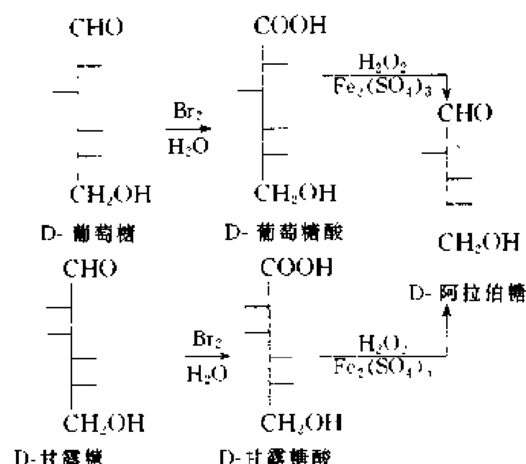
核苷酸是组成核酸的单体（见19.4）。

18.3.5 碳链的增长和缩短

醛糖通过适当的化学反应可以使碳链增长。醛糖与HCN加成可以生成相应的羟基腈。加成后，在糖分子中形成了一个新的手性碳原子，所以加成的结果得到两个非对映体。将它们分离后再分别进行水解，然后进行还原，就可以分别得到两种比原来的醛糖多一个碳原子的醛糖。例如，D-阿拉伯糖通过上列反应就可以变成D-葡萄糖和D-甘露糖。



醛糖也可以通过化学方法把碳链缩短。将醛糖用溴水氧化成糖酸，然后用过氧化氢在铁盐的存在下进行氧化脱羧反应，就可以得到少一个碳原子的醛糖。例如、用这个方法可以把D-葡萄糖变成D-阿拉伯糖。若将D-甘露糖用同样的方法减短碳链，得到的也是D-阿拉伯糖。



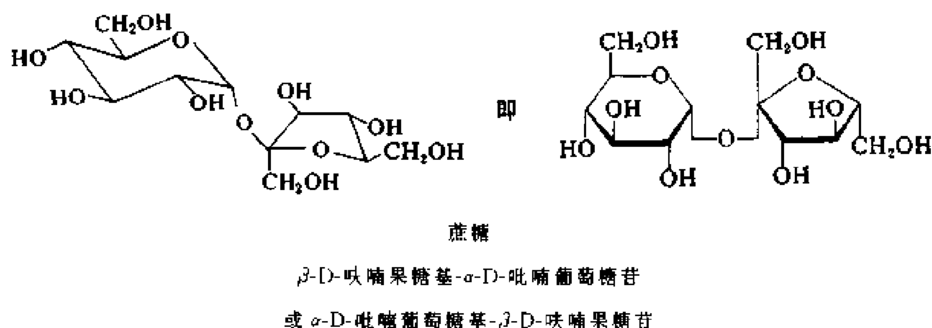
18.4 二糖

低聚糖中以二糖为最重要。二糖是由两个单糖单元构成的。它们可以看作是一个单糖分子的苷羟基与另一个单糖分子的某一个羟基（可以是醇羟基，也可以是苷羟基）之间脱水缩合的产物。即构成二糖的两个单糖是通过苷键互相连接的。有些二糖由两个相同的单糖构成，例如麦芽糖；有些二糖由不相同的单糖构成，例如蔗糖。

18.4.1 蔗糖

蔗糖是自然界中分布最广的二糖。在所有有光合作用的植物中，都有蔗糖存在。甘蔗和甜菜中含量最多，故俗名蔗糖或甜菜糖。

分子蔗糖水解后，能生成一分子D-葡萄糖和一分子D-果糖。蔗糖可以看作是一个α-葡萄糖分子的苷羟基与一个β-果糖分子的苷羟基之间失去一分子水而形成的。



蔗糖

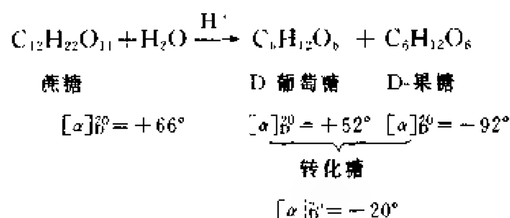
β-D-呋喃果糖基-α-D-吡喃葡萄糖苷

或α-D-吡喃葡萄糖基-β-D-呋喃果糖苷

蔗糖分子中没有苷羟基，在水溶液中不能变成开链结构。因此蔗糖没有变旋光现象，不能生成脎，也没有还原性。它是一个非还原糖。

蔗糖是右旋的，比旋光度+66°。蔗糖水解后生成D-葡萄糖和D-果糖的等分子混合物。D-葡萄糖的比旋光度是+52°。D-果糖的比旋光度是−92°。所以，这两种单糖的等分子混合物的比旋光度是−20°。蔗糖水解前溶液是右旋的，水解后溶液变成左旋的了，即旋光方向发生了转化。

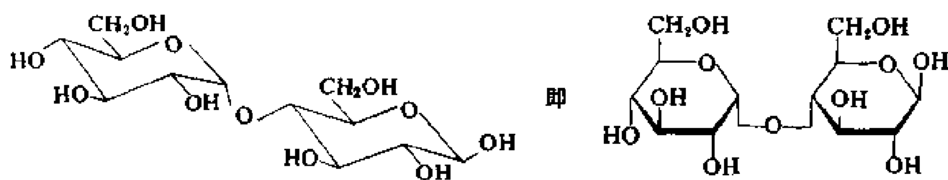
因此，常把蔗糖的水解反应叫做转化反应，而水解后生成的葡萄糖和果糖的混合溶液叫做转化糖。



18.4.2 麦芽糖

麦芽糖是淀粉在淀粉糖化酶作用下，部分水解的产物。因麦芽中含有淀粉糖化酶，故常用麦芽使淀粉部分水解成麦芽糖。"麦芽糖"这一俗名即由此而得。

一分子麦芽糖水解后，生成两分子D-葡萄糖。麦芽糖可以看作是一个葡萄糖分子的 α 苷羟基，与另一个葡萄糖分子的4-羟基之间失去一分子水而形成的。在麦芽糖分子中，第二个葡萄糖单位仍保留有苷羟基。在结晶状态下，麦芽糖的含有苷羟基的异头碳是 β 型的。



麦芽糖

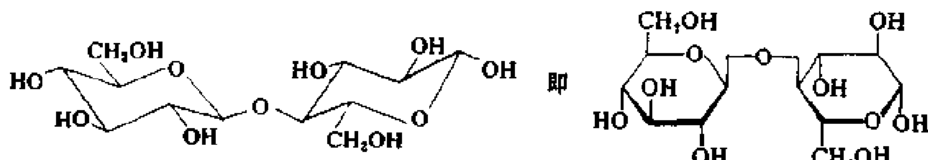
4-O-(α-D-吡喃葡萄糖基)-β-D-吡喃葡萄糖苷

β-麦芽糖有苷羟基。因此，像单糖一样，在水溶液中，它的环状结构可以变成开链结构。通过开链结构，β-麦芽糖可以与 α-麦芽糖互变平衡。因此，麦芽糖有变旋光现象，可以生成脎，是个还原糖。并且，单糖所能发生的各种反应，麦芽糖也大都能够发生。

18.4.3 纤维二糖

纤维二糖是纤维素部分水解所生成的二糖。它的俗名即由此而来。

像麦芽糖一样，一分子纤维二糖水解后也生成两分子D-葡萄糖。且纤维二糖也是一个葡萄糖的苷羟基与另一个葡萄糖的4-羟基之间形成苷键而构成的二糖。但是与麦芽糖不同的是，它是 β-葡萄糖的苷。固态时，纤维二糖是 β 型的。



β-纤维二糖

4-O-(β-D-吡喃葡萄糖基)-β-D-吡喃葡萄糖苷

β-纤维二糖含有苷羟基。所以与麦芽糖相似，它是一个还原糖，且具有一般单糖所具有的性质。

18.5 多糖

多糖广泛存在于自然界。有些多糖是构成动植物体骨干的物质，如纤维素、甲壳质等；有些多糖是动植物体内的储备养料，如淀粉、肝糖等，当需要时，它们会在有关酶的影响下，分解成单糖。

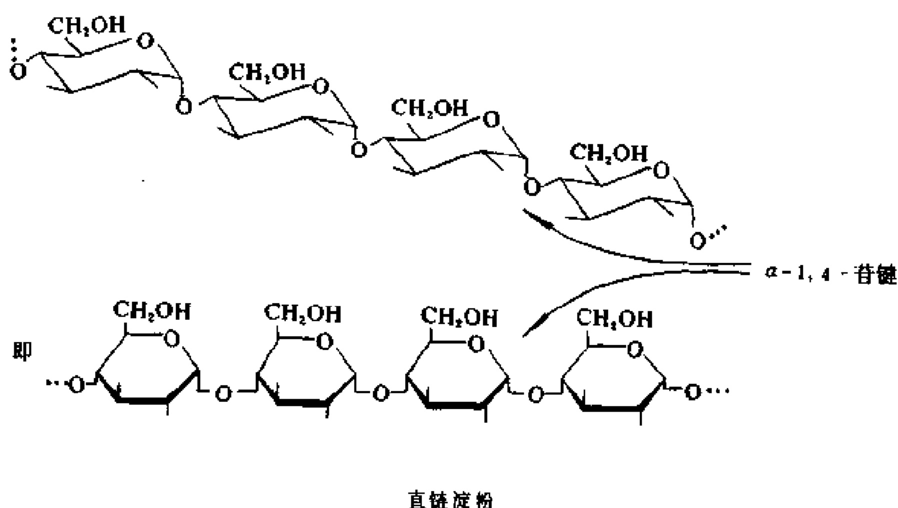
多糖是高分子化合物。一分子多糖水解后生成几百个或几千个单糖分子。因此，可以把多糖看作是许多个单糖分子的苷羟基和醇羟基脱水缩合的产物。它们的性质与单糖、二糖很不相同。一般不溶于水，有的即使能溶于水，也只能生成胶体溶液。多糖都没有甜味。多糖都没有还原性，有些多糖分子链的末端虽有苷羟基，但因分子很大，所以也不显还原性。

18.5.1 淀粉

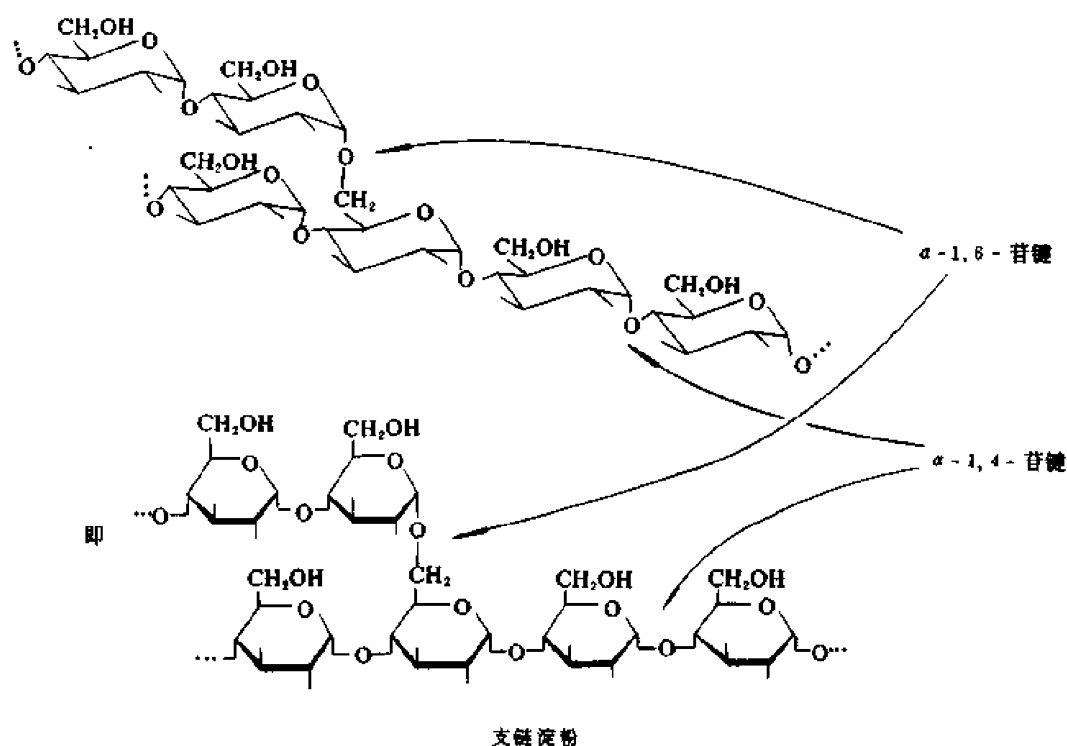
淀粉是植物的碳水化合物储藏体，存在于植物的块根和种子中，是米、麦、玉蜀黍等谷物的主要成分，又是人类所需碳水化合物的主要来源。

淀粉是白色、无臭、无味的粉状物质，其颗粒的形状和大小，根据来源的不同而各异。但它们都含有直链淀粉和支链淀粉两部分。普通淀粉中，直链淀粉含量为10～20%，支链淀粉含量为80%～90%。它们完全水解都生成D-葡萄糖，部分水解都可生成麦芽糖。麦芽糖是α D 葡萄糖的苷。所以淀粉的构成单元是α-葡萄糖。

直链淀粉分子约由1000个以上D-吡喃葡萄糖通过α-1,4-苷键相连而成，相对分子质量约为150 000～600 000。支链淀粉相对分子质量比直链淀粉更高，一般为1 000 000～6 000 000。支链淀粉与直链淀粉类似，葡萄糖单元主要也是通过α-1,4-苷键相连；与直链淀粉不同的是，每隔20～25个葡萄糖单元，就有一个以α-1,6-苷键相连的支链。直链淀粉和支链淀粉的部分结构示意如下：



直链淀粉



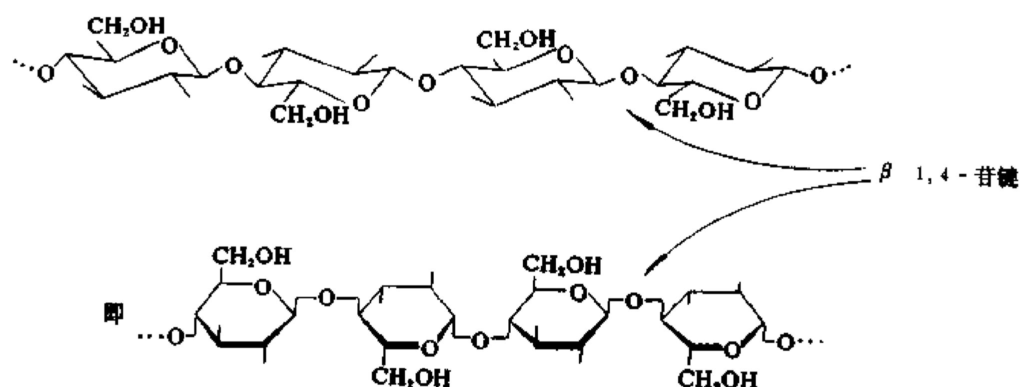
支链淀粉

18.5.2 纤维素

纤维素可能是自然界中存在量最大的一类有机化合物。它是植物骨架和细胞的主要成分。在棉花、亚麻和一般的木材中，含量都很高。

纤维素是无色、无臭、无味的具有纤维状结构的物质。纤维素像淀粉一样完全水解也生成D-葡萄糖，但部分水解则生成纤维二糖。纤维二糖是β-D-葡萄糖的苷。所以纤维素与淀粉不同的是，前者的构成单元是β-D-葡萄糖，后者的构成单元是α-D-葡萄糖。

纤维素分子是D-葡萄糖通过β-1,4-苷键相连而成的直链分子，含有约10 000～15 000个葡萄糖单元，相对分子质量约为1 600 000～2 400 000。它的部分结构可示意如下：

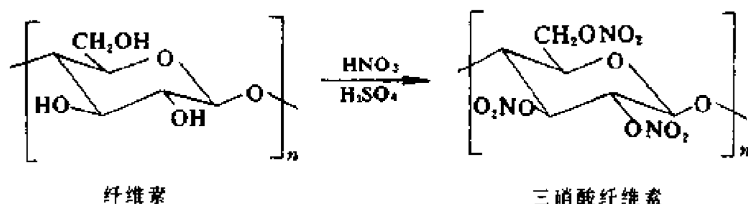


纤维素可用酸水解成葡萄糖，也可以在纤维素酶的作用下水解成葡萄糖。但是纤维素与淀

粉不同，对于人类来说，它不是营养物质。因为人体内不存在能够使β-苷键断裂的酶。也就是说，纤维素在人体内不会变成生命活动所需要的葡萄糖。所以纤维素不能作为人类的食物。但有些动物，如牛、羊等，可以消化纤维素。它们的消化道中有能够产生纤维素酶的微生物存在，因此纤维素对它们有营养价值。

纤维素除可直接用于纺织、造纸等工业外，也可把它变成某些衍生物加以利用。

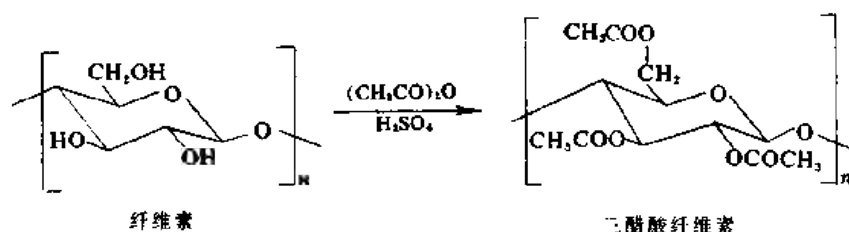
纤维素与浓硫酸和浓硝酸的混合物作用，则分子中的醇羟基发生酯化反应，生成纤维素的硝酸酯。它的三硝酸酯的生成，可用下式表示：



纤维素　　　　三硝酸纤维素

根据混合酸的组成和反应时间的不同，纤维素酯化的程度也不同。如果平均每个葡萄糖单元有2.5~2.7个—ONO_2，所得产物易燃，且有爆炸性，通常称之为火棉，可用以制火药。如果平均每个葡萄糖单元有2.1~2.5个—ONO_2，所得产物也易燃，但无爆炸性，通常称之为胶棉，可用以制塑料、喷漆等。

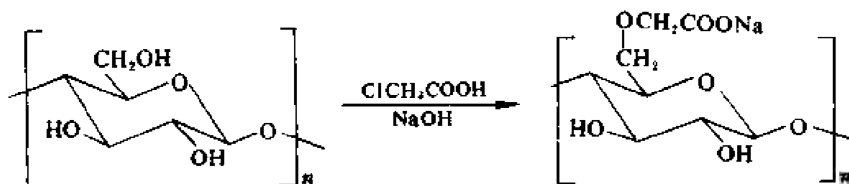
纤维素与醋酸酐和硫酸作用，分子中的醇羟基发生乙酰化反应，生成纤维素的醋酸酯。它的三醋酸酯的生成，可表示如下：



纤维素　　　　三醋酸纤维素

酯化的程度随试剂的浓度和反应条件的不同而不同。工业上一般使用的是二醋酸酯，可用以制造人造丝、胶片、塑料等。

纤维素在氢氧化钠溶液中与氯乙酸作用，羟基中的氢可以被羧甲基取代，生成羧甲基纤维素的钠盐。反应可表示为：



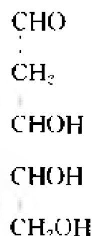
羧甲基纤维素钠盐是白色粉状物，俗称化学浆糊粉。它对热和光都相当稳定。在水中能形成透明的粘性胶状物质，在纺织、印染等工业中可代替淀粉用以上浆。此外，还用于造纸、橡胶、医药等工业。

18.5.3 肝糖

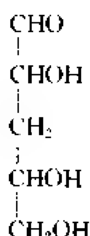
肝糖又叫做糖元，存在于动物体内，主要是在肝脏和肌肉中，最初由肝中提取得到，故得此俗名。肝糖水解也生成D-葡萄糖，其结构与支链淀粉相似，但分支更多、更短，相对分子质量为1 000 000～4 000 000。在动物体内，当机体需要时，肝糖即转化成葡萄糖。它是动物储备碳水化合物的主要形式，正像植物储备淀粉一样。为此，也常把肝糖叫做动物淀粉或肝淀粉。

习　题

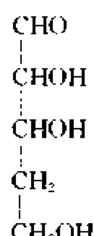
1. 在所有D型己醛糖和D型戊醛糖（见表18-1）中，哪一些糖用硝酸氧化后能够得到内消旋的糖二酸？
2. 试用 *R-S* 标记法标出所有D型戊醛糖的手性碳原子的构型。
3. (1) D-葡萄糖和L-葡萄糖的开链式结构是否为对映体？
   (2) α-D-吡喃葡萄糖和β-D-吡喃葡萄糖是否为对映体？
4. 试用化学方法区别下列各组化合物：
   (1) 葡萄糖和蔗糖　　(2) 蔗糖和麦芽糖
   (3) 麦芽糖和麦芽糖酸　　(4) 葡萄糖和葡萄糖酸
   (5) 葡萄糖醇和葡萄糖酸
5. 怎样证明D-葡萄糖、D-甘露糖和D-果糖这三种糖的C-3、C-4和C-5具有相同的构型？
6. 写出下列三个化合物与过量苯肼作用后所生成的产物。



(A)



(B)



(C)

7. 试写出D-(+)-甘露糖与下列化合物反应生成的产物和它们的名称。
   (1) NH_2OH　　(2) 过量 C_6H_5—$NHNH_2$
   (3) Br_2/H_2O　　(4) HNO_3
   (5) $(CH_3CO)_2O$　　(6) $(CH_3)_2SO_4/NaOH$
   (7) CH_3OH/HCl
8. (A)、(B)和(C)都是D型己醛糖，催化加氢后，(A)和(B)生成同样的具有旋光性的糖醇。但与苯肼作用时，(A)和(B)生成的糖脎不同，(B)和(C)能生成同样的糖脎。但加氢时(B)和(C)所得糖醇不同。试写出(A)、(B)和(C)的投影式和名称。
9. (+)-龙胆二糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)存在于龙胆根中。它是一个还原糖，有变旋光现象，能与苯肼作用生成脎，用稀酸水解可得到D-葡萄糖。若将(+)-龙胆二糖用$(CH_3)_2SO_4/NaOH$甲基化，然后水解，则得到2,3,4,6-四-*O*-甲基-D-葡萄糖和2,3,4-三-*O*-甲基-D-葡萄糖。试推测(+)-龙胆二糖的可能结构。
10. D-戊醛糖(A)氧化后生成具有旋光性的糖二酸(B)。(A)通过碳链缩短反应得到丁醛糖(C)。(C)氧化后生成没有旋光性的糖二酸(D)。试推测(A)、(B)、(C)、(D)的结构。

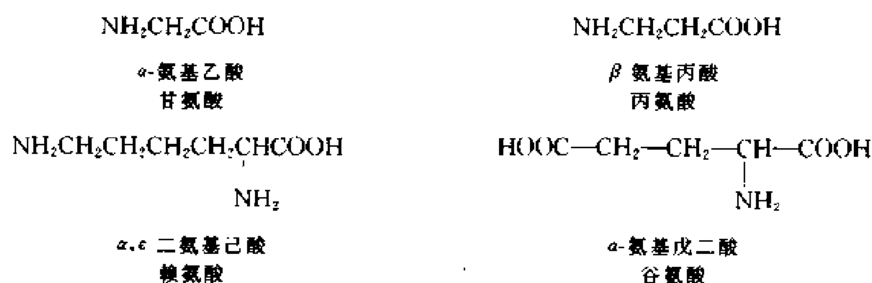
第十九章　氨基酸　蛋白质　核酸

19.1　氨基酸

19.1.1　氨基酸的结构、分类和命名

羧酸分子中烃基上的一个或几个氢原子被氨基取代的化合物叫做氨基酸。根据氨基和羧基的相对位置，可分为 α-氨基酸、β-氨基酸、γ-氨基酸等等。其中 α-氨基酸在自然界中存在最广，也最重要。它们是构成蛋白质分子的基础。

氨基酸可以按照系统命名法，以羧酸为母体，氨基为取代基来命名。但 α-氨基酸通常按其来源或性质所得的俗名来称呼。例如：



蛋白质水解可以得到各种 α-氨基酸的混合物。不同蛋白质水解后所得到的 α-氨基酸，其种类和数量各不相同。表 19-1 中列出的是由多数蛋白质水解所得的 α-氨基酸。蛋白质在人体消化道内可以水解为 α 氨基酸，然后被吸收。人类所需要的氨基酸，有些可以在体内由其他物质自行合成。但有些氨基酸人体不能合成，必需通过进食摄取，这些氨基酸叫做必需氨基酸。表19-1中带 * 号的八种氨基酸就是必需氨基酸。

氨基酸分子中可以有多个氨基或多个羧基。氨基和羧基数目相等的氨基酸近于中性，叫做中性氨基酸；氨基数目多于羧基的呈现碱性，叫做碱性氨基酸；羧基数目多于氨基的呈现酸性，叫做酸性氨基酸。

表 19-1　由各种蛋白质水解所得到的 α-氨基酸

α-氨基酸的结构	名　称	简　写
NH_2 CH_2COOH	甘氨酸	甘 (gly)
NH_2 CH_3—CHCOOH	丙氨酸	丙 (ala)
CH_3 NH_2 CH_3CH—CHCOOH	缬氨酸*	缬 (val)

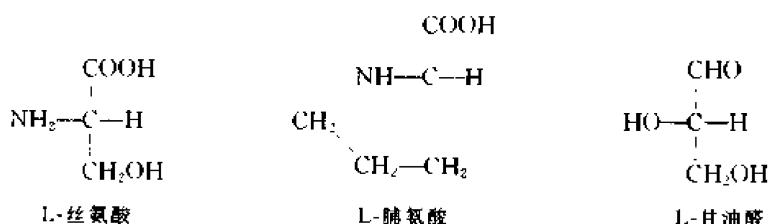
续表

α-氨基酸的结构	名　称	简　写
CH_3　NH_2 $CH_3CHCH_2—CHCOOH$	亮氨酸*	亮 (leu)
CH_3　NH_2 $CH_3CH_2CH—CHCOOH$	异亮氨酸*	异亮 (ile)
NH_2 $CH_3SCH_2CH_2—CHCOOH$	蛋氨酸*	蛋 (met)
$CH_2—NH$ $CH_2<$ $CH_2—CHCOOH$	脯氨酸	脯 (pro)
NH_2 $C_6H_5—CH_2—CHCOOH$	苯丙氨酸*	苯丙 (phe)
NH_2 C_8H_5N(H)$—CH_2—CHCOOH$	色氨酸*	色 (trp)
NH_2 $HO—CH_2—CHCOOH$	丝氨酸	丝 (ser)
OH　NH_2 $CH_3CH—CHCOOH$	苏氨酸*	苏 (thr)
NH_2 $HS—CH_2—CHCOOH$	半胱氨酸	半胱 (cys)
NH_2 $HO—C_6H_4—CH_2—CHCOOH$	酪氨酸	酪 (tyr)
NH_2 $H_2N—COCH_2—CHCOOH$	天门冬酰胺	(asn)
NH_2 $H_2NCOCH_2CH_2—CHCOOH$	谷酰胺	(gln)
NH_2 $HOOC—CH_2—CHCOOH$	天门冬氨酸	天冬 (asp)
NH_2 $HOOC—CH_2CH_2—CHCOOH$	谷氨酸	谷 (glu)
NH_2 $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2—CHCOOH$	赖氨酸*	赖 (lys)
NH　　　　NH_2 $H_2N—C—NH—CH_2CH_2CH_2—CHCOOH$	精氨酸	精 (arg)
NH_2 $C_3H_2N_2$(H)$—CH_2—CHCOOH$	组氨酸	组 (his)

19.1.2 氨基酸的性质

α-氨基酸都是无色晶体，易溶于水而难溶于无水乙醇、乙醚等有机溶剂。它们具有较高的熔点，且大多在熔化的同时发生分解，故也常记录为分解点。

由蛋白质水解所得α-氨基酸，除甘氨酸外，都具有旋光性。它们的α碳原子的构型都与L-甘油醛相同，故都属于L型。例如：

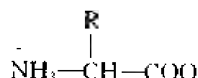


若用R-S标记法，这些α-氨基酸的α碳原子的构型都是S型。但氨基酸习惯上用D-L标记其构型，并以俗名命名。

氨基酸分子中含有氨基和羧基。它们具有氨基和羧基的典型性质。例如，羧基可以发生酯化反应；氨基可以发生酰基化反应；氨基与亚硝酸作用可转变为羟基；等等。此外，由于官能团的相互影响，氨基酸还有一些特殊的性质。

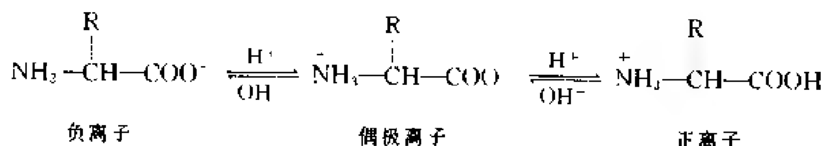
(1) 酸碱性——两性和等电点　氨基酸既含有氨基又含有羧基，它可以和酸生成盐，也可以和碱生成盐，所以氨基酸是两性物质。

含有一个氨基和一个羧基的α-氨基酸可以用通式 NH_2—CH(R)COOH 表示。但实际上，氨基酸的晶体是以偶极离子的形式存在的：



这种偶极离子是分子内的氨基与羧基成盐的结果，故又叫做内盐。氨基酸之所以具有相当高的熔点，难溶于有机溶剂等等，都是因为它们是内盐因而具有盐的性质的缘故。

在水溶液中，氨基酸的偶极离子既可以与一个H^+结合成为正离子，又可以失去一个H^+成为负离子。这三种离子在水溶液中通过得到H^+或失去H^+互相转换而同时存在。



在酸性溶液中，氨基酸主要以正离子的形式存在；在碱性溶液中，主要以负离子的形式存在。

当氨基酸的溶液电解时，由于溶液酸碱度的不同，氨基酸可能向阳极移动，也可能向阴极移动，或者不移动。在pH值比较低的酸性溶液中，正离子数量多，电解时氨基酸向阴极移动。在pH值比较高的碱性溶液中，负离子数量多，电解时氨基酸向阳极移动。但在一定的pH值溶液中，正离子和负离子数量相等，且浓度都很低，而偶极离子浓度最高，此时电解，以偶极离子形式存在的氨基酸不移动。这溶液的pH值就叫做氨基酸的等电点。

等电点不是中性点。不同的氨基酸由于结构的不同，等电点也不同。一般地说，中性氨基酸的酸性比它的碱性稍强些（即—COOH 的电离能力大于—NH_2 接受 H^+ 的能力）。因此在纯水溶液中，中性氨基酸呈微酸性，氨基酸负离子的浓度比正离子的浓度大些。要将溶液的 pH 调到等电点，使氨基酸以偶极离子形式存在，需要加些酸，把 pH 适当降低。所以中性氨基酸和酸性氨基酸的等电点都小于 7。中性氨基酸的等电点为 5.6～6.3，酸性氨基酸的等电点为 2.8～3.2。显然，要将碱性氨基酸的水溶液调到等电点，需要加适量的碱。所以碱性氨基酸的等电点都大于 7（为 7.6～10.8）。

氨基酸在等电点时溶解度最小。有时可以利用这一性质，通过调整溶液的 pH，将等电点不同的氨基酸从氨基酸的混合溶液中分别分离出来。

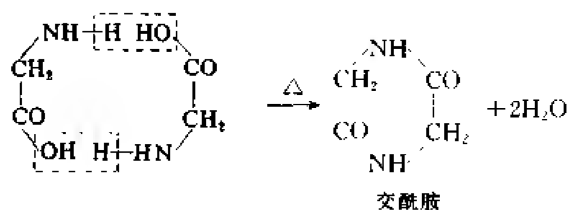
（2）水合茚三酮反应　α-氨基酸的水溶液遇水合茚三酮，能生成有颜色的产物。大多数氨基酸遇此试剂显蓝紫色。总反应可以表示如下：

$$2\,(\text{水合茚三酮}) + R-\underset{}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}}HCOOH \longrightarrow (\text{蓝紫色}) + RCHO + CO_2 + 3H_2O$$

水合茚三酮　　　　蓝紫色

这个颜色反应常用于 α-氨基酸的比色测定和色层分析的显色。

（3）受热后的反应　由于氨基和羧基相对位置的不同，α-、β-、γ-等氨基酸受热后所发生的反应不相同。一般说来，α-氨基酸受热后，能在两分子之间发生脱水反应，生成环状的交酰胺。例如：



交酰胺

β-氨基酸受热后，容易脱去一分子氨，生成 α,β-不饱和羧酸。例如：

$$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{H}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{\triangle} \underset{\alpha,\beta\text{-不饱和酸}}{CH_3-CH=CH-COOH} + NH_3$$

γ-或 δ-氨基酸受热后，容易分子内脱去一分子水生成环状的内酰胺。例如：

$$\begin{matrix} CH_2-CO-OH \\ | \qquad\qquad H \\ CH_2-CH_2-NH \end{matrix} \xrightarrow{\triangle} \underset{\gamma\text{-内酰胺}}{\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \qquad\quad\; NH \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}} + H_2O$$

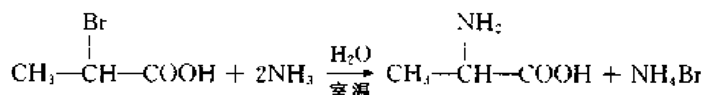
分子中氨基和羧基相隔更远时，受热后可以多分子脱水，生成聚酰胺。

$$n\,NH_2(CH_2)_xCOOH \xrightarrow{\triangle} \underset{\text{聚酰胺}}{NH_2(CH_2)_xCO\!\left[NH(CH_2)_xCO\right]_{n-2}NH(CH_2)_xCOOH} + (n-1)H_2O$$

19.1.3 氨基酸的制备

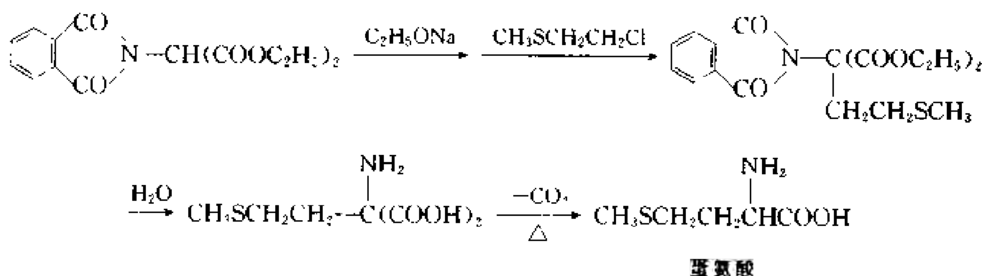
(1) 由蛋白质水解　蛋白质在酸、碱或酶的作用下水解，最后生成多种 α 氨基酸的混合物。将混合物用各种分离手段（如色层分离法、离子交换法等等）进行分离，即可分别得到各种氨基酸。

(2) 由卤代酸氨解　卤代酸与过量的氨作用，可以生成氨基酸。例如，羧酸在三溴化磷存在下与溴作用，可以生成 α 溴代酸，再与过量的氨作用，即可生成 α 氨基酸。

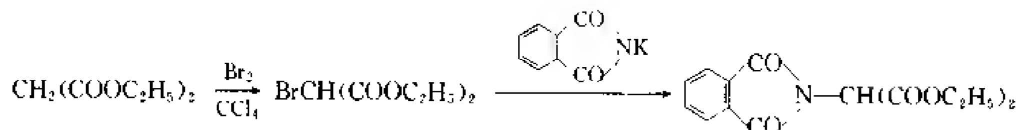


氨基酸的氨基不像一般伯胺的氨基那样容易进一步烃基化。这是由于羧基的影响使其碱性比伯胺来得弱的缘故。

(3) 由丙二酸酯制备　α-氨基酸可以用丙二酸酯为原料来制备。先将丙二酸酯转化成 N-乙酰胺基丙二酸酯或 N-邻苯二甲酰亚胺基丙二酸酯，然后烷基化、水解，最后再脱羧，即可得到 α-氨基酸。例如：



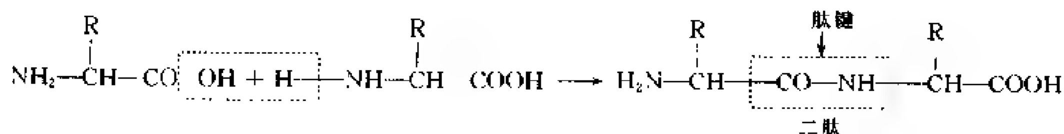
N-邻苯二甲酰亚胺基丙二酸酯可用下法制得：



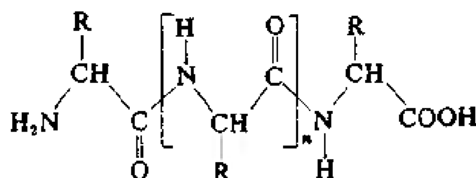
由上述一些合成方法制得的氨基酸，都是外消旋体。需要其中某一种旋光体时，可以利用形成非对映体的方法，或利用酶的选择性反应，进行拆分。

19.2 多肽

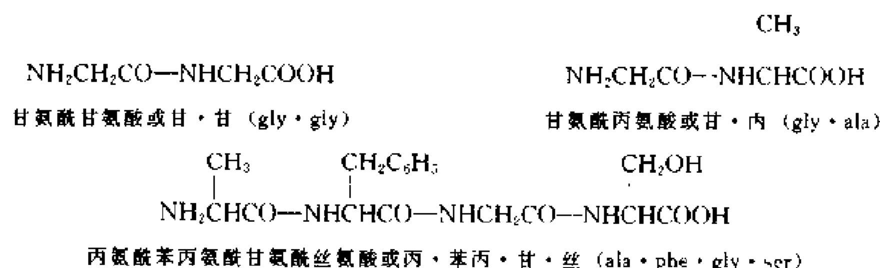
多肽是含有多个氨基酸单元的聚合物。由两个氨基酸单元构成的是二肽，由三个氨基酸单元构成的是三肽，……余类推。它们统称多肽，或简称肽。多肽可以看作是由多个氨基酸分子，通过氨基和羧基之间脱水缩合而形成的。例如：



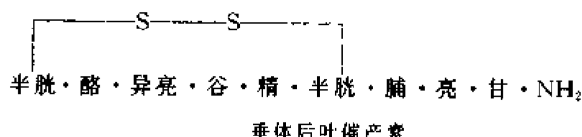
连接氨基酸单元的酰胺键（—CO—NH—）又叫做肽键。多肽链可用如下通式代表：



在肽链中，有氨基的一端叫做N端；有羧基的一端叫做C端。在写多肽结构时，通常把N端写在左边，C端写在右边。命名时由N端叫起，称为某氨酰（基）某氨酸。为书写简便起见，也常用简写来表示。例如：



天然多肽都是由不同的氨基酸组成的。相对分子质量一般在10 000以下。它们在生物化学中是一类重要的化合物。有些多肽在生物体内起着很重要的作用。例如，能使子宫收缩的垂体后叶催产素就是一个九肽。在它的分子中，氨基酸单元之间除以肽键相连外，还有一个二硫键（—S—S—）。



垂体后叶催产素

蛋白质也是由许多氨基酸单元通过肽键组成的。但是蛋白质的相对分子质量更高，所含氨基酸单元多在100以上，结构也更复杂。蛋白质部分水解可以得到多肽，所以对多肽的结构进行研究，是了解蛋白质结构的一个重要步骤。研究多肽的结构，不仅要使它们降解，以便分析鉴定，然后推测其结构，还要合成它们，借以验证所推测的结构是否正确。

19.2.1　多肽结构的测定

要了解一个多肽的结构，必须了解它是由哪些氨基酸组成的，这些氨基酸又是按照怎样的次序相结合的。

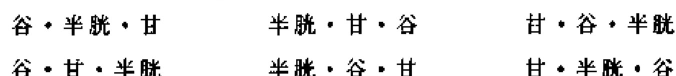
测定多肽的组成，一般是将多肽在酸性溶液中进行水解，再用色层分离法把各种氨基酸分开，然后进行分析。这样，就可以知道多肽是由哪几种氨基酸组成的，以及各种氨基酸的相对数目是多少。至于这些氨基酸在多肽分子中的排列次序，则是通过末端分析的方法，并配合以部分水解，加以确定的。

用适当的化学方法，可以使多肽链末端的氨基酸断裂下来。经过分析，就可以知道多肽链的两端是哪两个氨基酸，这叫做末端分析。降解了的肽链还可以再反复进行末端分析。通过多步末端分析，就可以确定多肽链中氨基酸的连接次序。但是，对于很长的肽链来说，要完全靠

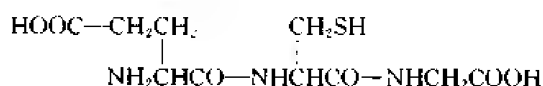
末端分析的方法确定所有氨基酸的连接次序，是有困难的，所以一般还要结合使用部分水解的方法。即先将多肽部分水解成较短的肽链，然后对这些较小的多肽进行末端分析，最后推断出原多肽分子中各种氨基酸的排列次序。可以举一个简单的例子来说明：设某三肽完全水解后，可得到谷氨酸、半胱氨酸和甘氨酸，这三种氨基酸可以有六种排列次序：

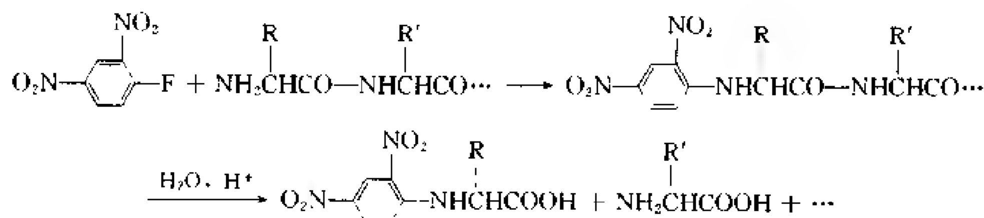
谷·半胱·甘	半胱·甘·谷	甘·谷·半胱
谷·甘·半胱	半胱·谷·甘	甘·半胱·谷

要推知该三肽是哪一种组合方式，可以把它部分水解。水解产物中有两种多肽。把它们分离后分别进行末端分析，知道它们是谷·半胱和半胱·甘。由此可知，半胱氨酸是在三肽链的中间，谷氨酸在N端，甘氨酸在C端，即该三肽的结构是：谷·半胱·甘。

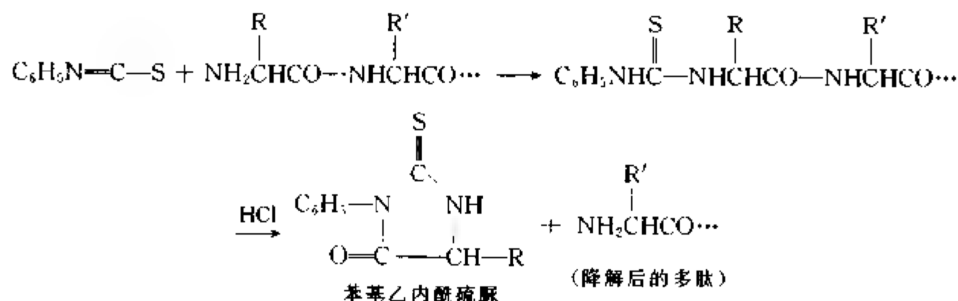


N端氨基酸的分析可用2,4-二硝基氟苯与多肽作用。反应结果，N端游离氨基上的氢原子可以被取代。然后将这多肽衍生物在酸性溶液中完全水解。水解后的混合物中，2,4-二硝基苯基氨基酸很容易与其他氨基酸分离开来。然后对它进行鉴定，这就可以知道原来N端是什么氨基酸。

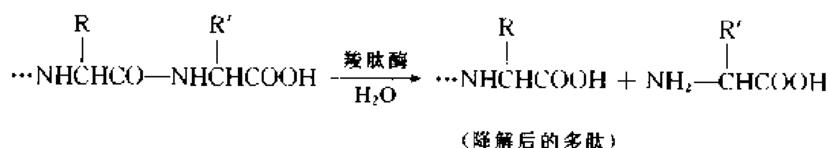




N端氨基酸的分析还可以用异硫氰酸苯酯与多肽作用。结果，N端氨基参加反应。将所得衍生物再与酸作用，N端氨基酸就可断裂下来，然后对它加以鉴定。



C端氨基酸的分析，一般是用在羧肽酶作用下水解的方法。羧肽酶可以有选择地只把C端氨基酸水解下来。对这个氨基酸进行鉴定，就可以知道原来C端是什么氨基酸。



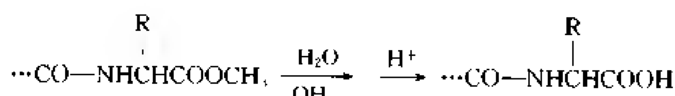
19.2.2 多肽的合成

许多天然多肽具有十分重要的生理作用。为研究天然多肽和蛋白质的结构，必须对有关多肽进行结构测定。而推测出来的结构是否完全正确，需要通过多肽的合成加以证实。这是多肽

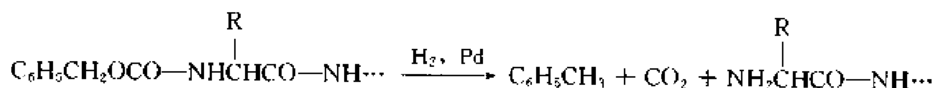
合成意义重要的一方面。另一方面，由于多肽与蛋白质有着密切的关系，进行多肽的合成又是探索蛋白质结构及其合成的必不可少的步骤。

要合成一种与天然多肽相同的化合物，必须把各种有旋光性的氨基酸按一定的顺序连接成一定长度的肽链。在需要使一种氨基酸的羧基和另一种氨基酸的氨基相结合时，要防止同一种氨基酸分子之间相互结合。因此，在合成时，必须把某些氨基或羧基保护起来，以便反应能按所要求的方式进行。而所选用的保护基团，必须符合以下条件：在以后脱除该保护基的条件下，肽键不会发生断裂。

羧基常通过生成酯加以保护。因为酯比酰胺容易水解，用碱性水解的方法，就可以把保护基团除去。



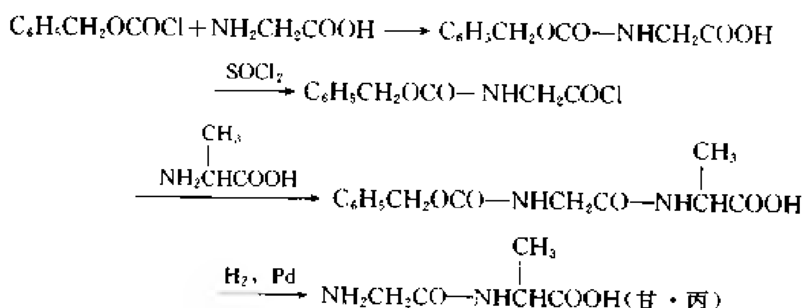
氨基可以通过与氯甲酸苄酯（$C_6H_5CH_2OCOCl$）作用加以保护，因为氨基上的苄氧羰基很容易用催化氢解的方法除去。



例如，设要合成甘氨酰丙氨酸（甘·丙），若直接用甘氨酸和丙氨酸脱水缩合，将得到四种二肽的混合物：



如果采用下列反应，则可得到所要求的二肽。



反复使用这样的方法，每次构成一个肽键，就可以把各种氨基酸按一定的次序一个个地连接起来。

实际上，多肽的合成是一项十分复杂的工作。因为在按上述方法构成肽键、保护和脱除保护的过程中，常会发生消旋化。而每一步反应的产率不可能100%。所以反应后的分离、提纯，随着肽链的增长，愈来愈困难。但是经过科学家们的努力，现已合成出了多种天然多肽，其中有的多肽甚至有上百个氨基酸单元。例如，牛胰腺核糖核酸酶的多肽链已可合成出来，它是由124个氨基酸单元所构成的。

19.3 蛋白质

蛋白质是一类很重要的天然有机物。它是生物体内一切组织的基础物质，并在生命现象和生命过程中起着决定性的作用。

蛋白质由C、H、O、N、S等元素组成，有些还含有P、Fe、I等元素。蛋白质的结构很复杂。它们基本上是由数百个，甚至数千个氨基酸所构成的，其成分常因来源不同而不同。水解后只生成多种α-氨基酸的，叫做单纯蛋白质。蛋白中的卵白蛋白、血清中的血清球蛋白、大米中的米精蛋白、大麦中的麦胶蛋白、生丝中的丝蛋白等等，都是单纯蛋白质。水解后，除生成α-氨基酸外，还有非蛋白质物质（如糖、脂肪、色素、含磷化合物、含铁化合物等）生成的，叫做结合蛋白质。细胞中的核蛋白（由蛋白质与核酸结合而成）、唾液中的粘蛋白（由蛋白质与糖类结合而成）、肌肉中的脂蛋白（由蛋白质与脂肪结合而成）、血液中的血红蛋白（由蛋白质和血红素结合而成）等等，都是结合蛋白。结合蛋白质中的非蛋白质部分，叫做辅基。

19.3.1 蛋白质的分类和功能

蛋白质有多种分类方法，或者按溶解度分类，或者按生理作用分类。按溶解度分类，一般可分为两大类：一类是不溶于水的纤维状蛋白质；一类是能溶于水、酸、碱或盐溶液的球状蛋白质。

纤维状蛋白质的分子形状是一条条线状的，分子中的多肽链扭在一起或平行并列，且以氢键互相联结着。这类蛋白质在水中不能溶解。纤维状蛋白质是动物组织的主要结构材料。例如角蛋白、骨胶蛋白、肌蛋白等都是纤维状蛋白质。

球状蛋白质的分子形状是一团团球状的，它们的多肽链自身扭曲折叠成特有的球形。在折叠时，分子内某些基团之间通过氢键、二硫键或范德华引力相互作用着。分子中的疏水基团（如烃基等）分布在球形内部，而亲水基团（如—OH、—NH_2、—SH、—COOH等）分布在球形表面。因此，球状蛋白质的水溶性比较大。但由于蛋白质分子很大，蛋白质的溶液实际上是胶体溶液。例如酶、血红蛋白等都是球状蛋白质。

蛋白质在生物体内的功能是极其复杂的。但总起来说，不外乎两方面。一方面是起组织结构的作用。例如，角蛋白组成皮肤、毛发、指甲、头角；骨胶蛋白组成腱、骨；肌球蛋白组成肌肉等等。另一方面，蛋白质起生物调节作用。例如，各种酶对生物化学反应起催化作用；血红蛋白在血液中输送氧气；胰岛素调节葡萄糖的代谢；等等。

在生物体内起重要调节作用的各种酶，都是蛋白质。它们广泛存在于生物体内。虽然酶的存在量很少，但生物体内的一切化学变化，几乎都是在酶的影响下进行的。所以常把酶叫做生物催化剂。

酶的催化效率很高，并且有高度选择性。一种酶只能催化一种反应，只能作用于一类物质，甚至只能作用于一种物质。有的酶还具有立体专一性，即只能对立体异构体中的一种有作用。例如，D-氨基酸酶只能催化D-氨基酸的氧化，对L-氨基酸无作用。

酶的种类很多，常按其所催化的反应类型分类，如水解酶、氧化还原酶等。而每一大类又可按其所能作用的物质分为若干小类，如水解酶中又有淀粉酶、蛋白酶等等。

酶不仅在生物体内有催化作用，并且某些酶从生物体中提取出来之后，仍有活性，还可以用作某些化学反应的催化剂。用酶催化的反应，一般在常温、常压下近于中性的水溶液中进行。高温、强酸、强碱都会使酶失

去活性。

19.3.2　蛋白质的性质

蛋白质和氨基酸一样，也是两性物质，与酸或碱都能生成盐。在酸性溶液中，蛋白质带正电；在碱性溶液中，蛋白质带负电。调节溶液的pH至一定数值时，蛋白质的净电荷为零，在电场中不移动，此时溶液的pH值就是该蛋白质的等电点。不同的蛋白质有不同等电点。例如，白明胶的等电点为4.8，卵清蛋白为4.9，酪蛋白为4.6、胰岛素为5.3，血红蛋白为6.8。

蛋白质是高分子化合物。多数蛋白质可溶于水或其他极性溶剂，不溶于有机溶剂。蛋白质的水溶液具有胶体溶液的性质，不能透过半透膜，能够电泳。

蛋白质都具有旋光性。蛋白质水溶液受热或受紫外光照射，或在溶液中加入酸、碱、盐，或加入能溶于水的有机溶剂等等，蛋白质即凝聚而沉淀出来。这是因为蛋白质受热或受化学试剂的作用，复杂结构发生了变化。这种现象叫做蛋白质的变性。因结构和性质改变而沉淀出来的蛋白质叫做变性蛋白质。随着蛋白质的变性，它们的旋光性也会改变，并且往往失去其生理活性。蛋白质的变性通常是不可逆的。但不同的蛋白质受外界条件的影响而引起的变性程度不同。也有一些蛋白质在除去某些变性条件之后，仍可再转变为原来的蛋白质。

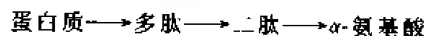
蛋白质虽然分子很大，但性质活泼，能发生多种颜色反应，这些反应可用来鉴别蛋白质。例如：

(1) 缩二脲反应　蛋白质分子中都有—CO—NH—CHR—CO—NH—基团（即分子中含有不止一个—CO—NH—基团），所以都有缩二脲反应（见13.12.2）。在蛋白质水溶液中加碱和硫酸铜溶液，即产生红紫色。

(2) 黄色反应　分子中含有苯环的蛋白质，遇浓硝酸即显黄色。这是苯环发生了硝化的缘故。黄色溶液再用碱处理，就会转为橙色。

(3) 水合茚三酮反应　蛋白质溶液与水合茚三酮溶液作用，也有颜色反应。但颜色与氨基酸的不太一样。

此外，蛋白质容易水解，酸、碱、酶都能促进蛋白质的水解。如果完全水解，可得到多种α-氨基酸的混合物。如果部分水解则得到分子较小的多肽。



研究蛋白质水解的中间产物的结构和性质，可以为蛋白质的研究提供很有价值的资料。

19.3.3　蛋白质的结构

蛋白质的结构是非常复杂的。不仅蛋白质的多肽链中各种氨基酸都有一定的排列次序，并且整个蛋白质分子由于特殊的空间排布，集合而成一定的形态。多肽链中氨基酸的组成和排列次序，是蛋白质的一级结构。多肽链在空间不是任意排布的，由于某些基团之间的氢键作用，肽链具有一定的构象，这是蛋白质的二级结构。整个分子又因链段的相互作用而扭曲、折叠成一定的形态，这是蛋白质的三级结构。最后，几个各具有特定的一、二、三级结构的多肽链在一起，或者有时还和辅基在一起，再以一定的关系相集合，这是蛋白质的四级结构。每一种蛋白质都有其特定的结构，从而在生物体内有其特定的功能。只要任何一级结构有所不同、蛋白质

的生理作用就不一样。

蛋白质多肽链的二级结构主要有两种形式：一种是右螺旋形，又叫做α-螺旋形；另一种是褶纸形，又叫做β-褶纸形。

α-螺旋形多肽链结构可示意如图19-1。在肽链中，$\rangle$C═O 和 $\rangle$NH 通过氢键（图中虚线）相互联结。肽链之间还可以多股扭在一起。

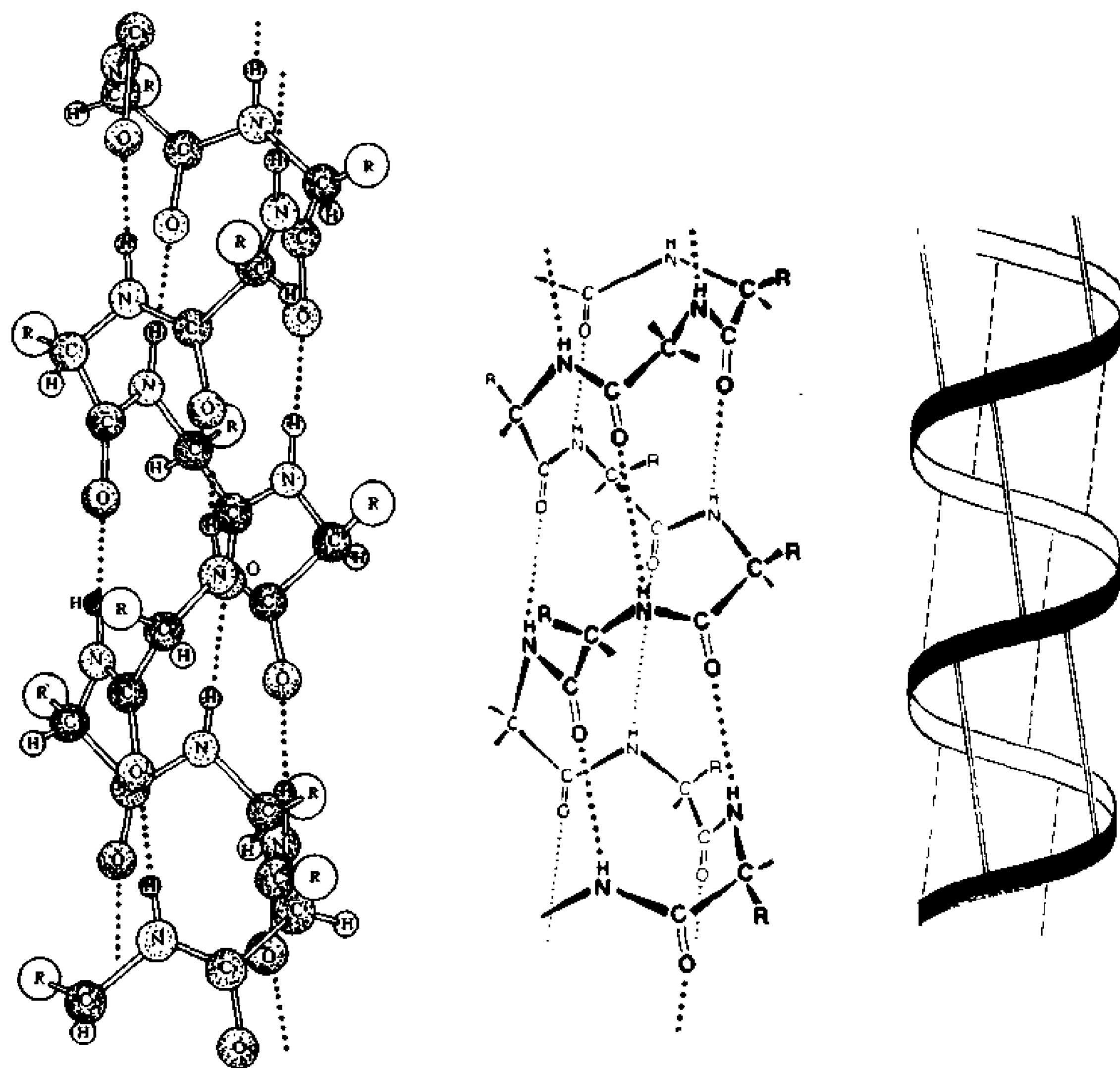


图 19-1　多肽链α-螺旋形构象

褶纸形多肽链结构可示意如图19-2，肽链伸展在褶纸形的平面上，相邻的肽链又通过氢键（图中虚线）相互联结。

蛋白质的三级结构是多肽链的进一步扭曲折叠。在扭折时，倾向于把亲水的极性基团露于表面，而疏水的非极性基团包在中间。球状蛋白质往往比纤维状蛋白质盘卷折叠得更厉害。例

图 19-2　多肽链 β-褶纸形构象

图 19-3　肌红蛋白的结构

如肌红蛋白的空间结构如图 19-3 所示，它是一种结合蛋白，肽链中含有一个血红素。

许多蛋白质由两个或两个以上的多肽链集合而形成蛋白质的四级结构。例如磷酸化酶就是由两条相同的多肽链组成的，只有两条肽链一起存在才有催化作用，一条肽链单独存在，就没有活性。又如血红蛋白，它是一种结合蛋白，由四条肽链（其中两条是同一种，还有两条是另一种）组成，每条肽链含有一个血红素。

胰岛素含有两条多肽链，共有 51 个氨基酸单元。一条肽链由 21 个氨基酸单元组成，称为 A 链。另一条由 30 个氨基酸单元组成，称为 B 链。A 链和 B 链通过两个二硫键互相联结。整个肽链再以一定的形式卷曲折叠成稳定的胰岛素分子。牛胰岛素的氨基酸排列次序如下：

A 链　NH_2 —S—S— NH_2 NH_2 NH_2

甘·异·缬·谷·谷·半胱·半胱·丙·丝·缬·半胱·丝·亮·酪·谷·亮·谷·天冬·酪·半胱·天冬

S—S

B 链　NH_2 NH_2

苯丙·缬·天冬·谷·组·亮·半胱·甘·丝·组·亮·缬·谷·丙·亮·酪·亮·缬·半胱·甘·谷

苏·赖·脯·苏·酪·苯丙·苯丙·甘·精

关于胰岛素的合成，我国科学家作出了卓越的贡献。1965 年，我国首先人工合成了具有生理活性的牛胰岛素。它的结晶形态、物理性质和化学性质，以及生理功能，都和从动物胰岛中提取的天然牛胰岛素完全相同。这是研究蛋白质的结构及合成的重大成就。

各种蛋白质的特定结构，决定了各种蛋白质特定的生理功能。蛋白质的特殊形态和它们的生理活性，与动植物以及微生物的生命现象有着密切的关系。因此，研究蛋白质的结构及其合成，将有助于了解和阐明生命现象。

19.4 核酸

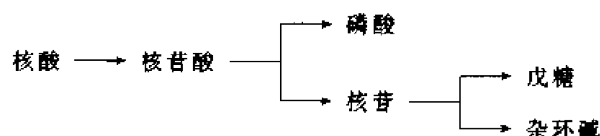
核酸存在于一切生物体中。因最早由细胞核中提取得到，故名核酸。核酸像蛋白质一样，也是生命的最基本物质。它与一切生命活动及各种代谢有着密切联系。在生物体内，核酸对遗传信息的储存、蛋白质的生物合成都起着决定性的作用。

核酸也是链状高分子化合物，它们的相对分子质量可达几百万甚至数亿，组成核酸链的单元是核苷酸。

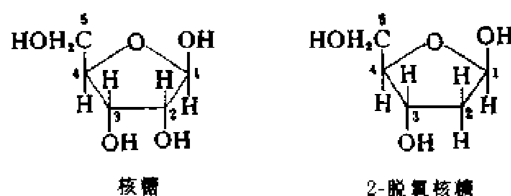
在生物体内，核酸主要以核蛋白的形式存在。核蛋白是结合蛋白，核酸作为辅基与蛋白质结合在一起。

19.4.1 核苷酸和核苷

核酸水解时，随反应条件的不同，水解程度也不同，由此可以得到不同的产物。在适当酶的催化下，或在弱碱的作用下，核酸可以水解成核苷酸。如果温度较高，则进一步水解成核苷和磷酸。在无机酸的作用下则完全水解，生成戊糖、杂环碱和磷酸。



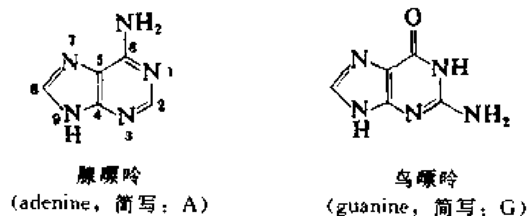
由核酸水解所得到的戊糖有两种，即核糖和2-脱氧核糖。



核糖　　2-脱氧核糖

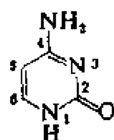
按水解后得到戊糖的不同，核酸可分为两类。水解后得到核糖的，叫做核糖核酸（简称RNA①）。水解后得到2-脱氧核糖的，叫做脱氧核糖核酸（简称DNA②）。

由核酸水解所得到的杂环碱都是嘌呤碱或嘧啶碱（见17.5）。RNA和DNA所含的嘌呤碱是相同的，即都含有腺嘌呤和鸟嘌呤。但RNA和DNA所含的嘧啶碱不完全一样，RNA含有胞嘧啶和尿嘧啶，而DNA含有胞嘧啶和胸腺嘧啶。



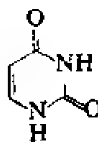
腺嘌呤（adenine，简写：A）　　鸟嘌呤（guanine，简写：G）

① ribonucleic acid 的缩写。
② deoxyribonucleic acid 的缩写。



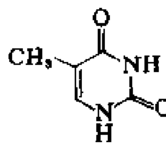
胞嘧啶

(cytosine，简写：C)



尿嘧啶

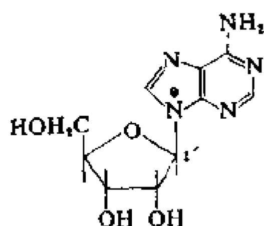
(uracil，简写：U)



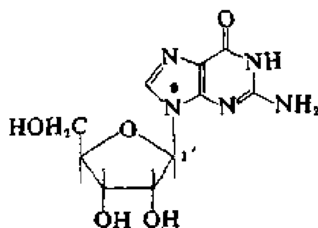
胸腺嘧啶

(thymine，简写：T)

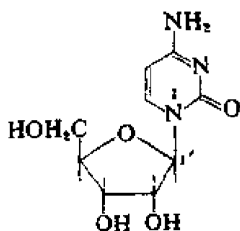
戊糖与杂环碱形成的苷叫做核苷。由于 RNA 和 DNA 所含杂环碱各有四种，所以它们各有四种核苷。RNA 的四种核苷是：



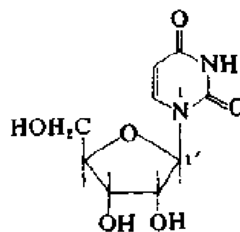
腺嘌呤核苷



鸟嘌呤核苷

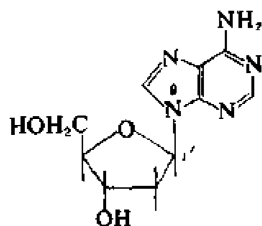


胞嘧啶核苷

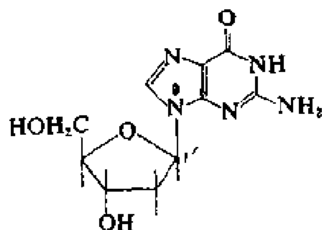


尿嘧啶核苷

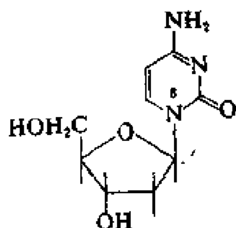
DNA 的四种核苷是：



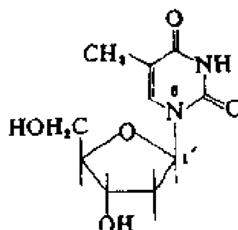
腺嘌呤脱氧核苷



鸟嘌呤脱氧核苷

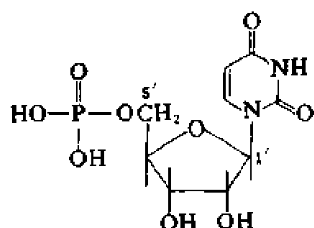


胞嘧啶脱氧核苷

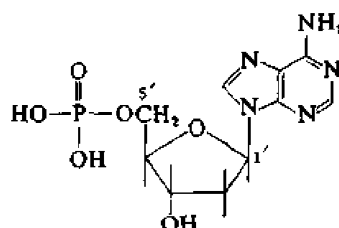


胸腺嘧啶脱氧核苷

核苷中糖的5′位（核酸中糖的碳原子的位次以1′，2′，3′…表示）羟基，与磷酸所形成的酯，叫做核苷酸。例如：



尿嘧啶核苷酸

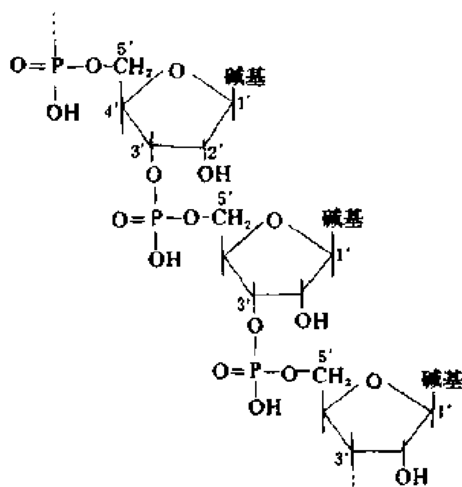


腺嘌呤脱氧核苷酸

核苷酸在碱溶液中水解，即失去磷酸生成核苷。

19.4.2　核酸的结构

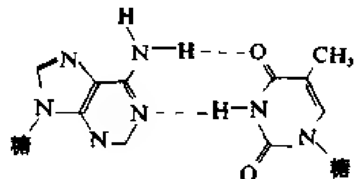
核酸是由许多核苷酸单元所构成的高分子化合物。在核酸分子中，核苷酸单元是通过磷酸酯键，在戊糖的3′位上联结起来的。例如，RNA 结构可用下式示意：



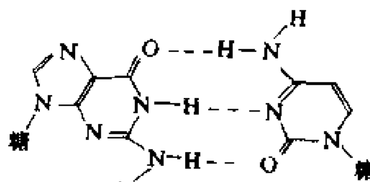
一种核酸含有多种碱基。核酸链中，含不同碱基的各种核苷酸是按一定的排列次序互相联结的，这就形成了核酸的一级结构。这些长链在空间还有一定的排布方式，并且还要进一步盘绕成一定的形态，从而形成核酸的更高级结构。

物理方法的测定表明，DNA 具有双螺旋的二级结构。两条反向平行的 DNA 链，沿着一个轴向右盘旋成双螺旋体，如图19-4所示。

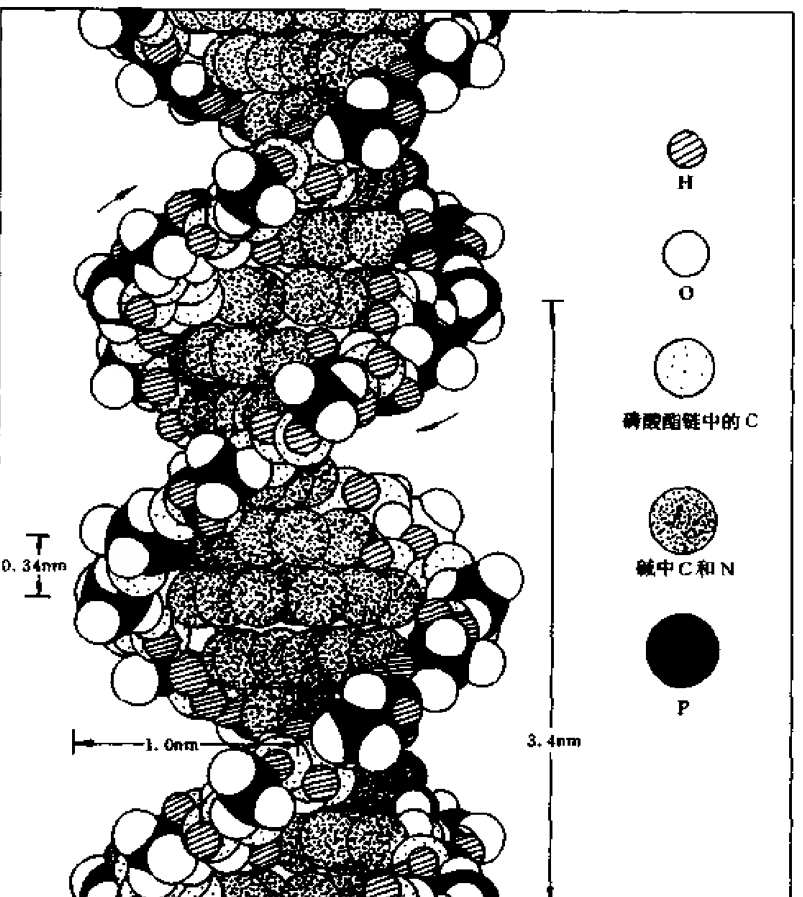
在双螺旋体中，一条脱氧核糖核酸链上的碱基与另一条链上的碱基之间，通过氢键相互联结。嘌呤碱和嘧啶碱两两成对：腺嘌呤（A）与胸腺嘧啶（T）配对形成氢键；鸟嘌呤（G）与胞嘧啶（C）配对形成氢键。



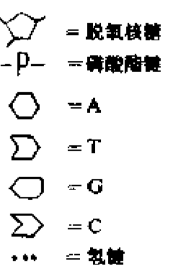
腺嘌呤-胸腺嘧啶键
（A…T）

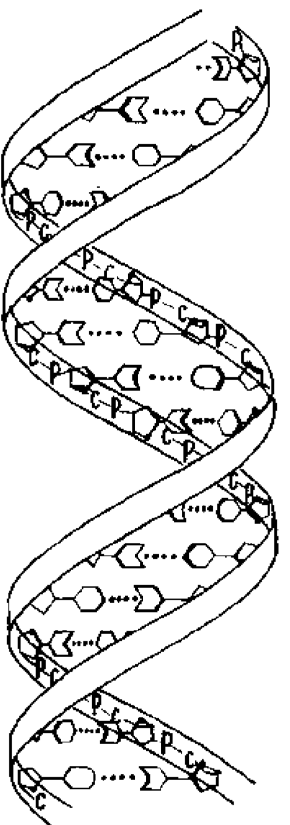


鸟嘌呤-胞嘧啶键
（G⋮C）



(a) 分子模型





(b) 示意图

图19-4 DNA双螺旋体

双螺旋体一般不单独存在，而是与蛋白质以更复杂得多的形式相结合，形成具有各种生理活性的核蛋白。

19.4.3 核酸的功能

核酸在生物体内主要与蛋白质结合成核蛋白存在。核酸具有极其重要的生理功能，是生物遗传的物质基础。

DNA 主要存在于细胞核中，它们是遗传信息的携带者，DNA 的结构决定生物合成蛋白质的特定结构，并保证把这种特性遗传给下一代。RNA 主要存在于细胞质中，它们是以 DNA 为模板而形成的，并且直接参加蛋白质的生物合成过程。因此，DNA 是 RNA 的模板，而 RNA 又是蛋白质的模板。存在于 DNA 分子上的遗传信息就是这样由 DNA 传递给 RNA，再传递给蛋白质。通过 DNA 的复制，遗传信息一代代传下去。

以上仅是人们目前对核酸基本功能认识的简要概述。实际上，与生命现象有关的各种生物高分子（包括多糖、蛋白质和核酸）的功能都非常复杂。近几十年科学家对蛋白质和核酸的研究取得了长足的进展。但离彻底了解它们的结构和功能，直至揭开生命的奥秘这一目标还相距甚远。科学家们正在继续作着艰苦而有意义的努力，一步步向最终目的迈进。

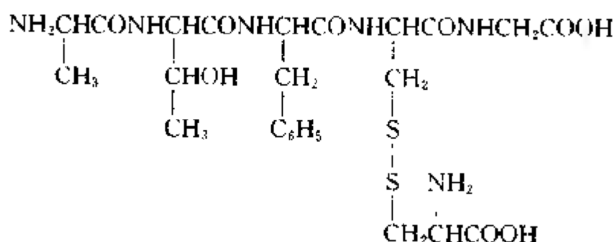
习　题

1. 写出下列氨基酸按如下次序相结合所形成的多肽的构造式。

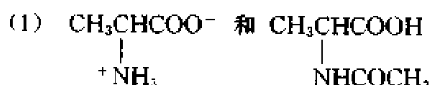
(1) 赖·甘　　(2) 谷·谷·酪

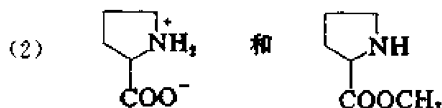
(3) 丙·缬·苯丙·甘·亮

2. 下列多肽水解后，生成什么样的化合物？



3. 试用简便的方法区别下列各组化合物：







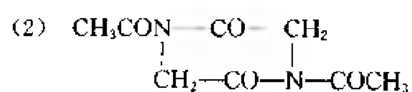
4. 写出下列氨基酸在指定 pH 值溶液中的构造式。

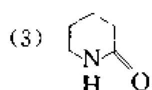
(1) 丙氨酸（等电点 6.00）在 pH=12 时

(2) 苯丙氨酸（等电点 5.48）在 pH=2 时

5. 下列化合物水解后，生成哪些化合物？

(1) 

(2) 

(3) 

第二十章　元素有机化合物

20.1　涵义和分类

有机化合物都含有碳，一般还含有氢。此外，通常还含有氧、氮，其次是硫、氯、溴和碘。除了这八种元素以外，有机化合物中含有的其他元素，常称作异元素。当这些异元素直接与碳原子相连时，则这类有机化合物称为元素有机化合物。此外，一些异元素间接（通过O、S或N原子）连于碳原子上的有机化合物，习惯上也常划入广义的元素有机化合物的范围，如用作杀虫剂的有机磷农药（往往含C—O—P键或C—S—P键），生物化学上重要的化合物如叶绿素（含镁）、氧化血红素（含铁），以及核酸和卵磷酯（含磷）等。

目前已知的106种元素中，已经发现有73种元素能生成有机化合物。

元素有机化合物可粗略地分为金属元素有机化合物和非金属元素有机化合物两大类。目前所知实际上只有B、Si、P、Se、Te、F六种元素所生成的元素有机化合物是属于非金属元素有机化合物的范围。性质介于金属与非金属之间的例如砷，习惯上归入金属有机化合物一类。

本章只初步讨论一些在有机化学研究及有机工业上较重要的元素有机化合物。

20.2　有机锂化合物

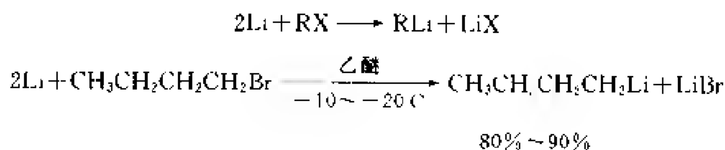
有机锂化合物是最重要的碱金属有机化合物。近年来它在有机合成、高分子合成的理论和实际应用方面起着很重要的作用。

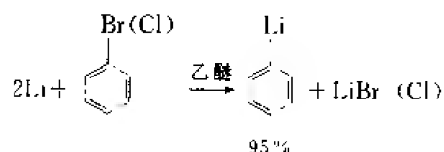
有机锂化合物的制备比较容易，且能溶于惰性溶剂中，这些是它的优点，因此使用范围不断扩大。

20.2.1　制法

常用的有以下几种方法：

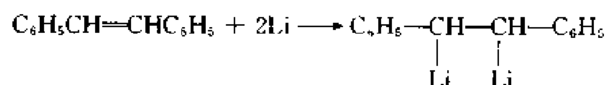
（1）卤烷与金属锂作用　此法是齐格勒（K. Ziegler）于1930年发现的，他利用烷基卤化物或芳基卤化物与金属锂直接作用而获得烃基锂。通常反应在苯、环己烷、四氢呋喃、戊烷或石油醚等惰性溶剂中进行。



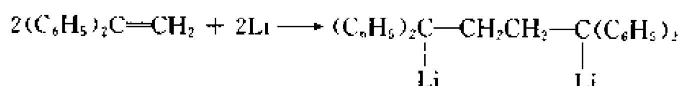


反应须在低温无水无氧条件下进行，否则生成的RLi又可与RX作用，发生副反应而得R—R。

(2) 金属锂与烯烃加成 金属锂能够和烯烃的碳碳双键发生加成反应，尤其是当碳碳双键处在同芳核或不饱和体系共轭的情况下，更容易发生加成，得到一系列有机锂化合物。例如：



此外，还可能同时生成"二聚"的加成产物，例如：

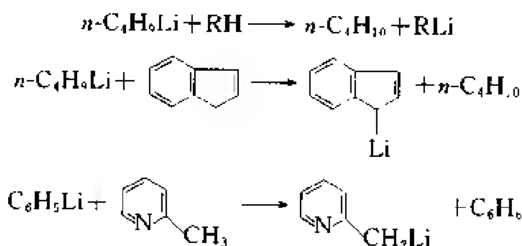


20.2.2 性质

有机锂化合物除甲基锂、乙基锂是结晶固体外，其他都是无色低挥发性的液体。它们能被空气氧化成过氧化物，而且与水强烈反应生成氢氧化锂，反应中放出大量的热往往引起自燃，故制备时须在氮气或惰性气流中进行。有机锂化合物均可溶于苯或环己烷中，它的性质与格利雅试剂相似，但比格利雅试剂更为活泼，还能发生一些格利雅试剂所不能发生的反应。例如：

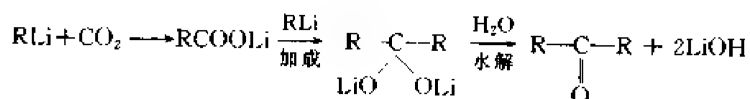
(1) 锂化反应 有机锂化合物和烃作用，烃中的氢原子被锂取代。

$$n\text{-}C_4H_9Li + RH \longrightarrow n\text{-}C_4H_{10} + RLi$$



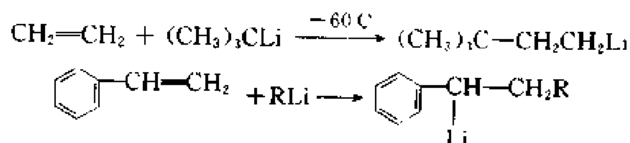
(2) 对不饱和键的加成反应

(A) 与二氧化碳作用 有机锂化合物与二氧化碳作用先生成羧酸锂盐，随后继续与RLi作用，再经水解可得酮。

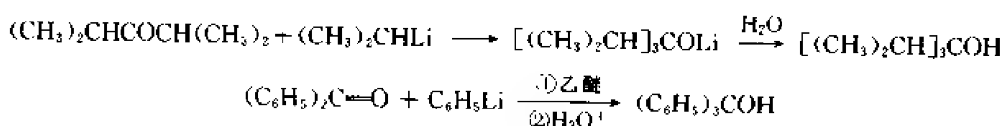


(B) 与碳碳双键加成 有机锂化合物可以在烯烃双键上发生加成。例如：

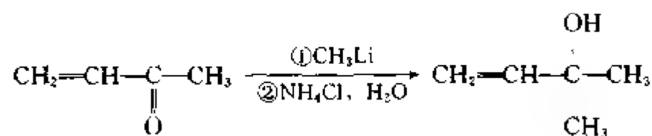
$$CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_3CLi \xrightarrow{-60^\circ C} (CH_3)_3C{-}CH_2CH_2Li$$



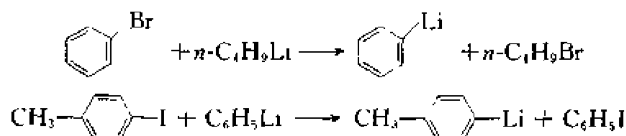
(C) 与醛、酮加成 有机锂化合物与醛、酮加成，可生成仲醇或叔醇。此反应虽与格利雅试剂反应相似，但又有区别。RLi可与空间阻碍大的羰基化合物作用，而格利雅试剂则不能。例如：



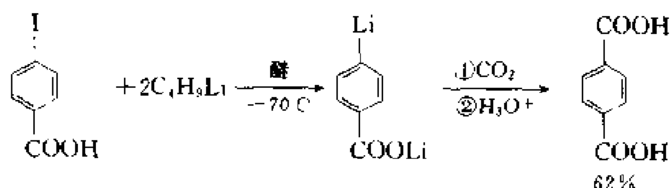
此外，烷基锂与 α，β-不饱和酮发生的是 1,2-加成，而格利雅试剂则进行 1,4-加成。例如：



(3) 烃基锂与卤烷中卤素的交换反应　烃基锂可与卤烷（溴烷或碘烷）发生交换作用，常用的是正丁基锂和苯基锂。例如：

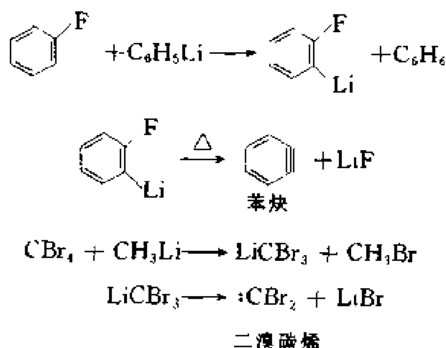


这反应对于含有影响形成格利雅试剂官能团（如 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 、$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ 等）的分子来说显得特别重要。例如：



而用对碘苯甲酸与格利雅试剂反应得不到对苯二甲酸。

(4) 活性中间体的生成　有机锂化合物极易产生苯炔、碳烯等高度活性的中间体（见 9.3.1 及 16.4.2），这无论在理论研究和合成应用上都具有实际意义。例如：

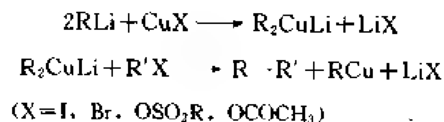


$$CBr_4 + CH_3Li \longrightarrow LiCBr_3 + CH_3Br$$

$$LiCBr_3 \longrightarrow :CBr_2 + LiBr$$

二溴碳烯

(5) 与金属卤化物作用　有机锂化合物可与一些金属卤化物作用得到金属有机化合物。例如，与 $SnCl_4$ 反应可得有机锡化合物 R_4Sn；与 CuI 反应可得到二烃基铜锂（R_2CuLi）。二烃基铜锂中 R 可以是烷基、烯基、烯丙基或芳基。R_2CuLi 与卤烷反应可合成烃类化合物，与 α，β-不饱和羰基化合物可发生加成反应，一般烃基能选择性地加在 α，β-不饱和羰基体系的 β 碳上。此试剂在有机合成中较为有用。

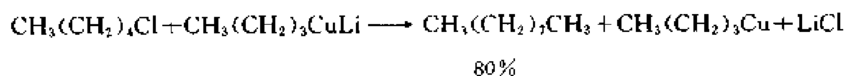


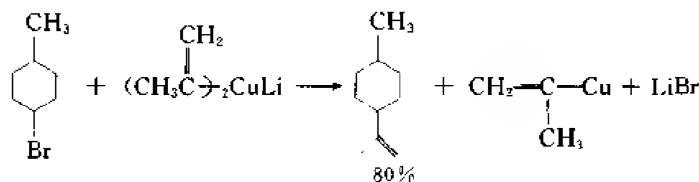
$$2RLi + CuX \longrightarrow R_2CuLi + LiX$$

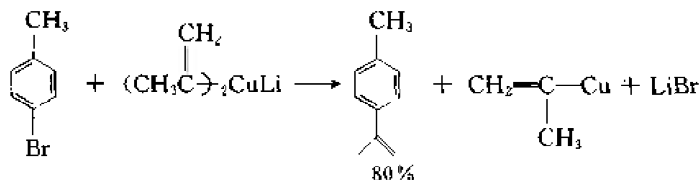
$$R_2CuLi + R'X \longrightarrow R-R' + RCu + LiX$$

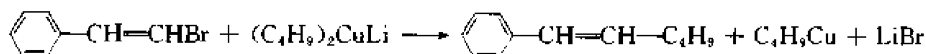
$$(X = I,\ Br,\ OSO_2R,\ OCOCH_3)$$

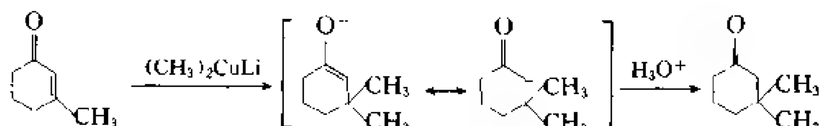
例如：





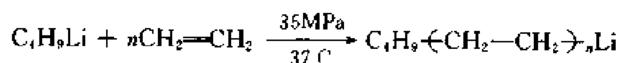






（6）烯烃聚合反应的催化剂　有机锂化合物可作为烯烃的定向聚合的催化剂。在烷基锂的引发下，可使异戊二烯进行定向聚合得到与天然橡胶性能极为相似的聚合物，即所谓“合成天然橡胶”（见 4.9 节）。

烷基锂也可使乙烯聚合。例如：



20.3　有机铝化合物

有机铝化合物，按照铝原子所连的三个基团（或原子）的状况而分为下列三类：

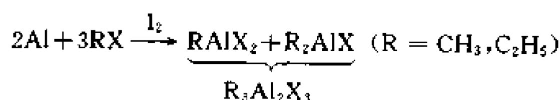
　　　　

R＝烃基，Z＝H，F，Cl，Br，I，OR，SR，NH_2，NHR，NR_2，PR_2 等

其中应用最广、最重要的是烷基铝及其卤化物，如三乙基铝 $(C_2H_5)_3Al$、三异丁基铝 $(i\text{-}C_4H_9)_3Al$、二乙基氯化铝 $(C_2H_5)_2AlCl$ 等等。本节主要讨论烷基铝。

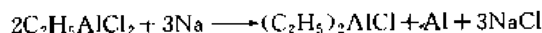
20.3.1　烷基铝的制法

（1）由卤烃和金属铝作用　卤烷与金属铝作用是制备烷基铝的比较常用方法。产物为等量的二卤一烷基铝 $RAlX_2$ 和一卤二烷基铝 R_2AlX 的混合物，称为倍半卤代烷基铝，常用 $R_3Al_2X_3$ 来表示。

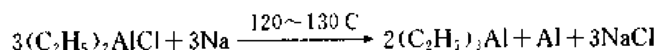


倍半卤代烷基铝被碱金属还原可得三烷基铝。例如，为了制备三乙基铝，可将得到的

$C_2H_5AlCl_2$ 先以钠还原为$(C_2H_5)_2AlCl$，进而再还原为$(C_2H_5)_3Al$。

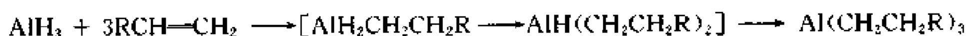


$$2C_2H_5AlCl_2 + 3Na \longrightarrow (C_2H_5)_2AlCl + Al + 3NaCl$$



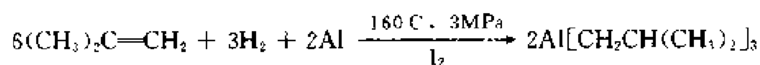
$$3(C_2H_5)_2AlCl + 3Na \xrightarrow{120\sim130℃} 2(C_2H_5)_3Al + Al + 3NaCl$$

（2）烯烃与氢化铝作用　烷基铝也可由氢化铝和α-烯烃作用得到：



$$AlH_3 + 3RCH{=}CH_2 \longrightarrow [AlH_2CH_2CH_2R \longrightarrow AlH(CH_2CH_2R)_2] \longrightarrow Al(CH_2CH_2R)_3$$

由于 AlH_3 价格较贵，也可用氢和铝代替 AlH_3，在没有氧存在下，直接和α-烯烃反应制取。例如：



$$6(CH_3)_2C{=}CH_2 + 3H_2 + 2Al \xrightarrow[I_2]{160℃,\ 3MPa} 2Al[CH_2CH(CH_3)_2]_3$$

三异丁基铝

（3）卤化铝与格利雅试剂作用　烷基铝可由卤化铝与有机金属化合物（如格利雅试剂）作用而得到。



$$AlX_3 \xrightarrow{RMgX} RAlX_2 \xrightarrow{RMgX} R_2AlX \xrightarrow{RMgX} R_3Al$$

20.3.2　烷基铝的性质

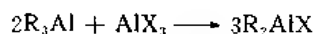
烷基铝一般为无色液体，低级的烷基铝通常以二或三分子缔合形式存在，随着相对分子质量的增大，缔合程度减少。低级烷基铝与空气接触则迅速氧化甚至自燃。烷基铝与水发生强烈反应，生成 $Al(OH)_3$ 和 RH，故通常把烷基铝溶于烃类溶剂中。它们的化学性质活泼，热稳定性差，较难制得其纯品。

（1）络合物的生成　烷基铝分子中，铝原子的价电子层是未充满的，它具有路易斯酸的性质，可以与乙醚、叔胺等路易斯碱生成稳定的络合物。例如：



$$[(CH_3)_3Al^-N^+(CH_3)_3] \qquad \left[(CH_3)_3Al\cdot O\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right]$$

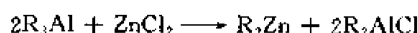
（2）同卤化物反应（烷基化）烷基铝与卤化物反应是制备许多元素有机化合物的重要反应之一。例如：



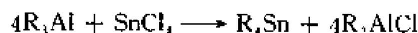
$$2R_3Al + AlX_3 \longrightarrow 3R_2AlX$$



$$R_3Al + 2AlX_3 \longrightarrow 3RAlX_2$$



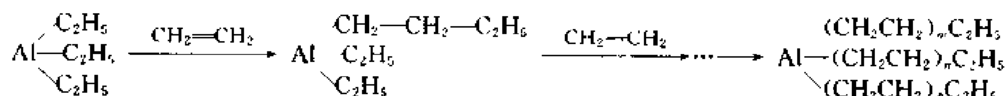
$$2R_3Al + ZnCl_2 \longrightarrow R_2Zn + 2R_2AlCl$$



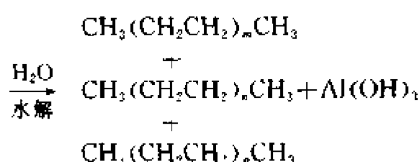
$$4R_3Al + SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn + 4R_2AlCl$$

通过这些反应可以使金属卤化物烷基化。这样就几乎可以制备第Ⅰ～Ⅴ族所有非过渡元素的烷基衍生物。这种方法可以避免使用格利雅试剂烷基化时所需用大量易燃的乙醚。

（3）与烯烃反应　烷基铝与α-烯烃能发生加成反应。例如，三乙基铝同乙烯在 100～120℃和加压下反应，能使乙烯聚合为聚乙烯，这实际上是一系列加成的结果。



$$Al\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{CH_2{=}CH_2} Al\begin{matrix}CH_2{-}CH_2{-}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{CH_2{=}CH_2} \cdots\longrightarrow Al\begin{matrix}(CH_2CH_2)_mC_2H_5\\(CH_2CH_2)_nC_2H_5\\(CH_2CH_2)_pC_2H_5\end{matrix}$$



$(C_2H_5)_3Al$ 与 $TiCl_4$ 组成的复合催化剂——又称齐格勒-纳塔催化剂，可使乙烯在常压下进行聚合，所得聚乙烯的平均相对分子质量通常在10～30万，也可高达300万左右。这个复合催化剂还能使丙烯进行定向聚合，得到熔点高达170℃的聚丙烯。它也是个性能优异的工程塑料（见3.6.7）。

20.4 有机硅化合物

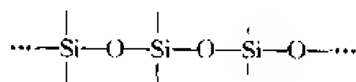
硅和碳都位于周期表的ⅣA族中，它们都是四价元素。因此，硅也能生成类似于碳化合物结构的化合物，这种化合物称为有机硅化合物。例如：

CH_4	$CHCl_3$	CCl_4	CH_3OH
甲烷	三氯甲烷	四氯化碳	甲醇
SiH_4	$SiHCl_3$	$SiCl_4$	SiH_3OH
甲硅烷	三氯甲硅烷	四氯化硅	甲硅醇

但硅与碳又有所不同：硅的原子体积比较大（硅原子半径0.17 nm，碳原子半径0.077 nm），价电子离原子核较远，因此与碳比较，硅具有较大的供电性，因而它的电负性较小（Si 1.8，C 2.5）。由硅原子所形成的化学键，它的键能数据和碳化合物的键能对比如下：

键型	键能/kJ·mol⁻¹	键型	键能/kJ·mol⁻¹
Si—Si	222	C—C	347
Si—H	318	C—H	414
Si—O	452	C—O	360
Si—C	301		

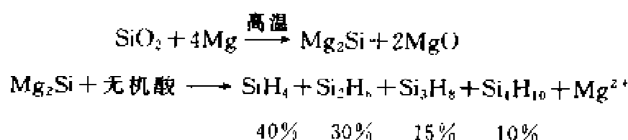
由此可见，Si—Si键能较C—C键键能小，因此硅原子不像碳原子那样能形成长链化合物。已知最高的硅烷为己硅烷。而Si—O键能较C—O键键能大，所以硅能通过Si—O键形成具有如下结构的长链化合物：



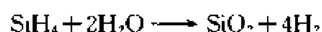
有机硅化合物在本世纪三四十年代以来就有了迅速的发展，它是元素有机化合物中研究得较多的一种，它的制品在现代工业上有着相当重要的地位。

20.4.1 硅烷、卤硅烷和烃基硅烷

将石英（SiO_2）粉末与金属镁共热而得的镁硅合金溶解于盐酸或其他无机酸中，即得各种硅烷的混合物，经低温分馏，可将它们分离。



由键能数据可知 Si—H 键比 C—H 键容易断裂，所以硅烷的化学性质很活泼，在空气中能自燃生成 SiO_2和 H_2O，并放出大量热。硅烷可被水解而成 SiO_2及 H_2。例如：



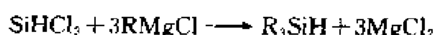
$$SiH_4+2H_2O \longrightarrow SiO_2+4H_2$$

硅烷也可与卤素发生卤代反应，生成卤代硅烷，反应很剧烈。

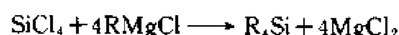


$$SiH_4 \xrightarrow{Cl_2} SiH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} SiH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} SiHCl_3$$

氯硅烷和有机金属化合物作用，即形成烃基硅烷。RMgX 是常用的试剂，烃基硅烷可看作是硅烷分子中的氢原了被烃基取代后的生成物。例如：



$$SiHCl_3+3RMgCl \longrightarrow R_3SiH+3MgCl_2$$



$$SiCl_4+4RMgCl \longrightarrow R_4Si+4MgCl_2$$

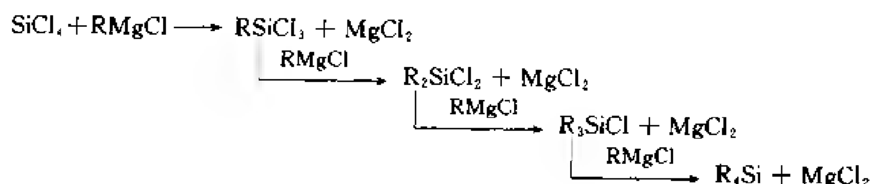
烃基硅烷的化学性质按照硅烷中的氢原子被烃基取代的程度而不同，被烃基取代的氢原子多，则化学稳定性增加。例如 R_4Si 具有耐热，不易水解，不易卤代等性质。如果硅原子上还连有未被取代的氢原子，那么 Si—H 键容易断裂而起许多化学反应。例如，在三氯化铝催化下，它们可与氯化氢作用生成烃基氯硅烷。



$$CH_3SiH_3+HCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3SiH_2Cl+H_2$$

20.4.2　烃基氯硅烷、硅醇、烷基正硅酸酯

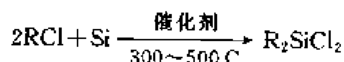
烃基氯硅烷包括一烃基三氯硅烷（$RSiCl_3$）、二烃基二氯硅烷（R_2SiCl_2）及三烃基一氯硅烷（R_3SiCl）三种类型，其中 R 可以是脂肪族烃基或芳香族烃基。由四氯化硅和格利雅试剂作用可生成各种烃基氯硅烷的混合物。



$$SiCl_4+RMgCl \longrightarrow RSiCl_3 + MgCl_2 \xrightarrow{RMgCl} R_2SiCl_2 + MgCl_2 \xrightarrow{RMgCl} R_3SiCl + MgCl_2 \xrightarrow{RMgCl} R_4Si + MgCl_2$$

适当调节格利雅试剂的用量，可使其中一种烃基氯硅烷成为主要产物。

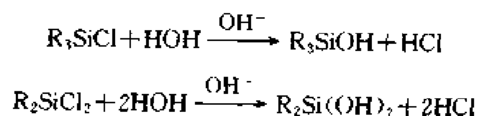
工业上，也可由氯代烃蒸气通过加热的硅粉在高温及催化剂存在下直接合成烃基氯硅烷：



$$2RCl+Si \xrightarrow[300\sim500^\circ C]{催化剂} R_2SiCl_2$$

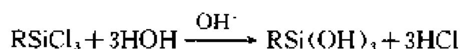
产品往往为一混合物，但以 R_2SiCl_2为主。此法适用于制备甲基、乙基及苯基氯硅烷。常用的催化剂为 Cu、Ag、Sn、Zn 等金属。

烃基氯硅烷是比水重的液体，由于 Si—Cl 键容易断裂，所以性质活泼，容易发生水解、醇解以及和格利雅试剂作用等反应。水解最好在碱存在下进行，产物相当于醇，称为硅醇。由二烃基二氯硅烷和一烃基三氯硅烷水解而得的分别是硅原子上连有两个或三个羟基的二元硅醇和三元硅醇。

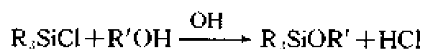


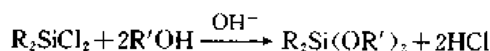
$$R_3SiCl+HOH \xrightarrow{OH^-} R_3SiOH+HCl$$

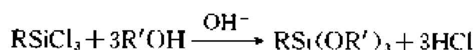
$$R_2SiCl_2+2HOH \xrightarrow{OH^-} R_2Si(OH)_2+2HCl$$



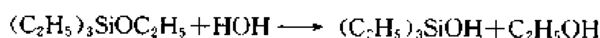
醇解产物为烷基正硅酸酯(或称烃基烷氧基硅烷)：







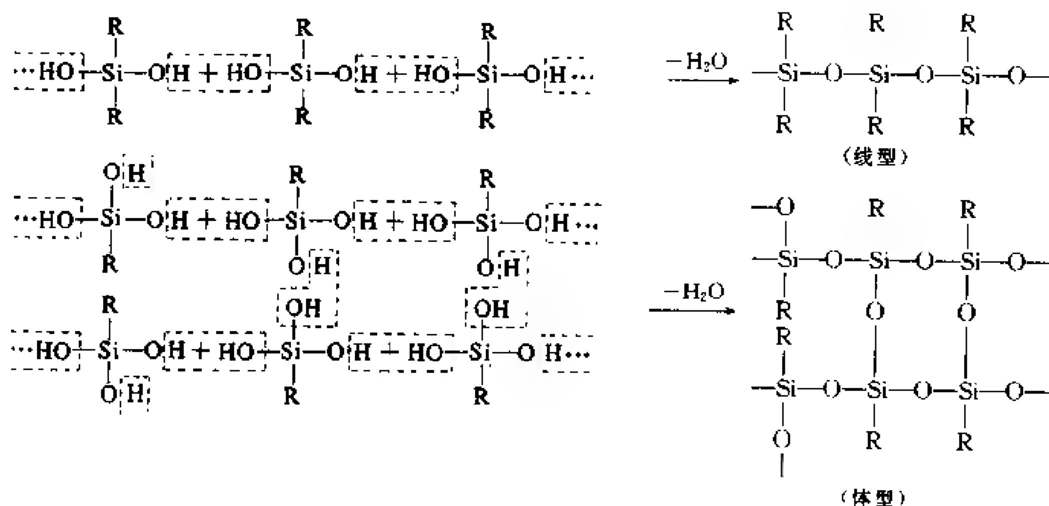
烷基正硅酸酯是具有特殊臭味的无色液体，可在大气压下蒸馏而不分解．它们也容易水解而得相应的硅醇。例如：



它们和烃基氯硅烷一样，都是合成有机硅高分子的重要原料，且反应缓和易于控制，有利于工业操作。

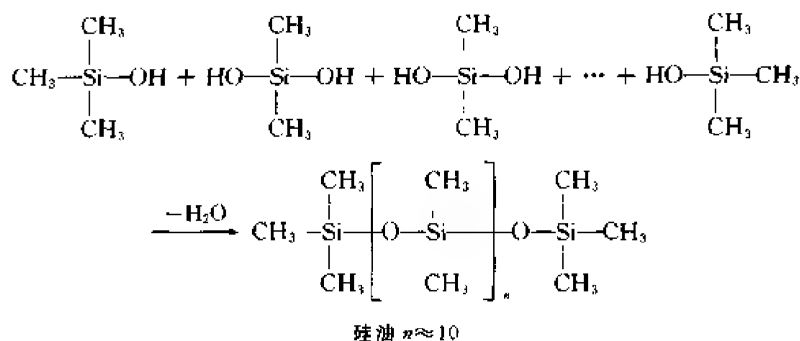
20.4.3 有机硅高聚物

硅醇中，硅二醇和硅三醇都不稳定，一旦生成即发生分子间脱水，形成具有硅氧链的缩聚物、称为多缩硅醇，又称聚硅醚或聚硅氧烷。由硅二醇失水可得线型缩聚物，硅三醇缩聚则可得体型（网状）结构的缩聚物。例如：



多缩硅醇具有与 SiO_2类似的 Si—O 键，要破裂 Si—O 键需要较多的能量，因此多缩硅醇具有良好的耐热性。此外，硅氧链具有许多侧链——烃基，烃基是憎水性的，它们都在主链的外层，所以这种高聚物耐水性极佳。此外，它还具有优良的抗氧化、电绝缘及耐低温等特性。因此在近代工业上多缩硅醇占有相当重要的地位。在工业应用上，常根据产物的结构和性质，将它们分为三类：

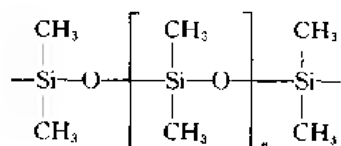
(1) 硅油　工业上产量最大的甲基硅油，通常是以 $(CH_3)_2SiCl_2$和少量的 $(CH_3)_3SiCl$ 为原料一同水解缩聚而得的线型缩聚物。由于水解产物中少量三甲基甲硅醇只能和一分子其他硅醇进行脱水，因此，使得缩聚产物的链在一端不能再继续增长，链长就有一定的限度。产物的相对分子质量通常可由两种原料的用量比例来控制。



硅油 $n\approx10$

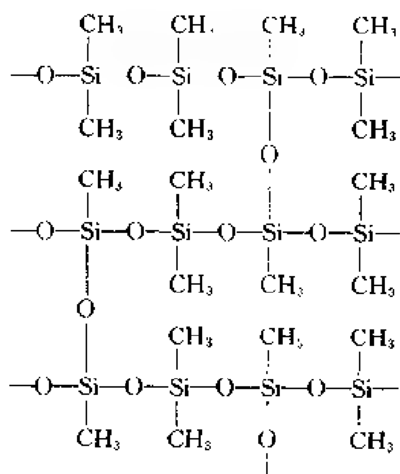
硅油是无色透明的油状液体，不易燃烧，对金属没有腐蚀性，绝缘性及化学稳定性良好，常用作精密仪器的润滑剂，高级变压器油，还可作为热载体。硅油的表面张力小，所以又是良好的消泡剂。

(2) 硅橡胶　应用最广的硅橡胶为甲基硅橡胶。一般用高纯度的 $(CH_3)_2SiCl_2$ (99.98%) 水解，所得的硅二醇经缩聚后就可以生成高分子的线型多缩硅醇。聚合度[1]在2000以上，相对分子质量在40～50万之间的高聚物是无色透明软糖状的弹性物质，称为硅橡胶。



硅橡胶的特性是既耐低温，又耐高温，在－100～300℃间仍能保持弹性。它是目前使用温度最广的橡胶，可适用于制造飞机和宇宙航行中应用的密封件、薄膜、胶管等。硅橡胶绝缘性能好，在电子设备、电缆和电线中也广泛应用。另外，它无毒，无味，化学稳定性好，近年来也应用于制造人造心脏瓣膜和血管，因此它也是一种很有发展前途的医用高分子材料。

(3) 硅树脂　用 $(CH_3)_2SiCl_2$ 和一定比例的 CH_3SiCl_3 进行水解，生成的甲基硅三醇能与其他三分子硅醇进行分子间脱水，形成的体型结构的高聚物叫甲基硅树脂：



[1] 高分子化合物所包含的重复的结构单元的数目，即上式中的 n 叫做聚合度

硅树脂耐热，抗油，抗水，并具有高度的绝缘性，广泛应用于电器工业中，如用作发电机、电动机、电视及雷达的绝缘材料和线圈浸渍剂等。硅树脂做成的涂漆在大气中暴露二四年而毫不开裂，且可耐500℃高温，所以也广泛用作耐高温绝缘涂料、粘合剂及泡沫塑料等。

20.5 有机磷化合物

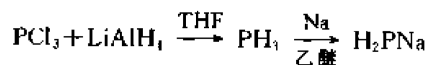
磷和氮同在周期表ⅤA族，它们的化合价相同，性质相近，因此磷也能生成类似氮化合物结构的化合物。例如：

NH_3	RNH_2	R_2NH	R_3N	$R_4\overset{+}{N}X$
氨	伯胺	仲胺	叔胺	季铵盐
PH_3	RPH_2	R_2PH	R_3P	$R_4\overset{+}{P}X^-$
磷化氢	伯膦	仲膦	叔膦	季鏻盐

上述化合物中，“膦”表示含有碳磷键的化合物．在表示相当于季铵类化合物的含磷化合物时用“鏻”字。

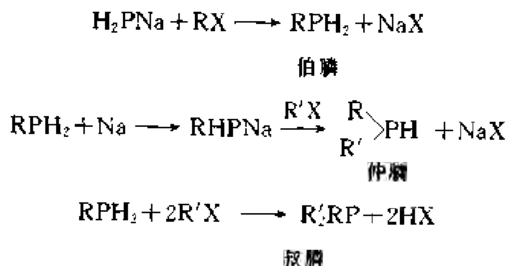
20.5.1 制法和性质

磷化氢通常用三氯化磷和氢化铝锂作用而得，再与金属钠作用可得磷化钠。



$$PCl_3+LiAlH_4 \xrightarrow{THF} PH_3 \xrightarrow[\text{乙醚}]{Na} H_2PNa$$

卤烷与磷化钠、烷基或芳基膦以及取代膦化钠作用，可得到伯、仲、叔膦。

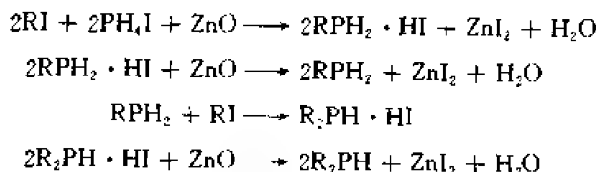


$$H_2PNa+RX \longrightarrow \underset{\text{伯膦}}{RPH_2}+NaX$$

$$RPH_2+Na \longrightarrow RHPNa \xrightarrow{R'X} \underset{\text{仲膦}}{\overset{R}{\underset{R'}{>}}PH} + NaX$$

$$RPH_2+2R'X \longrightarrow \underset{\text{叔膦}}{R'_2RP}+2HX$$

将碘化鏻（PH_4I）和碘烷在氧化锌存在下加热至150℃左右，则可生成伯膦和仲膦。反应进行如下：



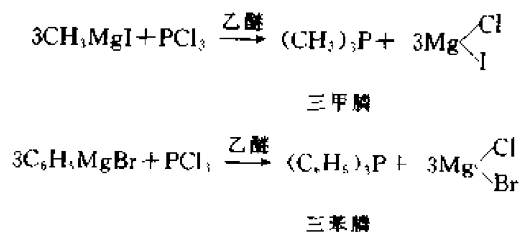
$$2RI + 2PH_4I + ZnO \longrightarrow 2RPH_2 \cdot HI + ZnI_2 + H_2O$$

$$2RPH_2 \cdot HI + ZnO \longrightarrow 2RPH_2 + ZnI_2 + H_2O$$

$$RPH_2 + RI \longrightarrow R_2PH \cdot HI$$

$$2R_2PH \cdot HI + ZnO \longrightarrow 2R_2PH + ZnI_2 + H_2O$$

叔膦一般是用格利雅试剂和三氯化磷的反应来制得：

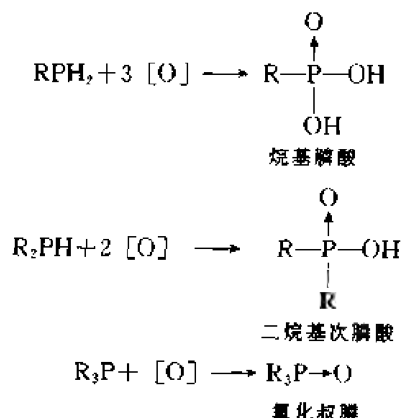


$$3CH_3MgI+PCl_3 \xrightarrow{\text{乙醚}} \underset{\text{三甲膦}}{(CH_3)_3P} + 3Mg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{I}$$

$$3C_6H_5MgBr+PCl_3 \xrightarrow{\text{乙醚}} \underset{\text{三苯膦}}{(C_6H_5)_3P} + 3Mg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Br}$$

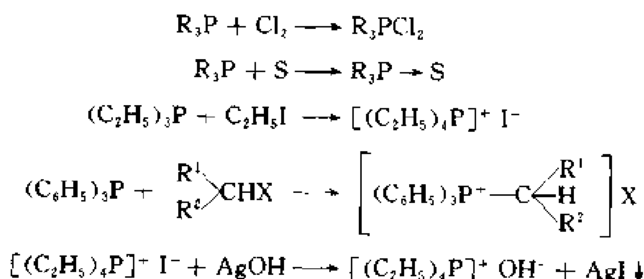
甲膦在常温下是气体。大多数膦是沸点较低的液体（甲膦－14℃，二甲膦21.5℃，三甲膦41℃)。膦类均有强烈臭味，毒性很大，难溶于水而溶于有机溶剂，相对密度均小于1。膦比胺碱性弱，不能使石蕊试纸变色，但能与强酸作用生成盐。

膦非常容易被氧化，较低级的膦在空气中即迅速氧化而引起自燃。当以空气或硝酸为氧化剂时，则伯、仲、叔膦分别氧化成烷基膦酸，二烷基次膦酸和氧化叔膦（三烷基氧化膦)。



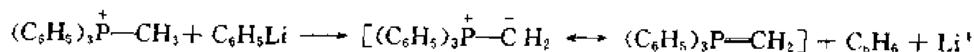
烷基膦酸和二烷基次膦酸都是结晶固体，易溶于水，呈强酸性。

叔膦可与氯或硫加成，生成五价磷化合物，还可与卤烷作用生成季𬭸盐。季𬭸盐与湿的氧化银作用，可得一个像季铵碱似的强碱——季𬭸碱。



20.5.2 叶立德

季𬭸盐用一个强碱处理（一般常用丁基锂、苯基锂的醚溶液，氨基钠的液氨溶液，氢化钠的四氢呋喃溶液，醇锂的醇溶液等)，能使连接磷的一个 α 碳原子上的质子分离而形成亚甲基膦烷式的化合物，这个化合物的磷碳键具有很强的极性，因此具有内盐的性质，它可以用两个共振结构式的叠加来表示：

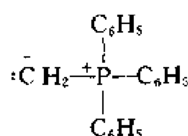


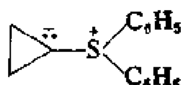
一般制得后不需分离，让其保存在溶液中，再加入其他反应试剂即可进一步反应。

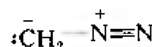
凡具有 $\overset{+}{Y}-\overset{-}{\underset{|}{C}}-$ 结构的一类化合物（Y 常为 P、S 或 N）总称为叶立德（ylid)[1]。按带正电原子的不同可分别称为磷叶立德、硫叶立德和氮叶立德等，一些例子如下式所示。

---

① ylid 一词中，yl 代表共价键，id 代表离子键，原意这类化合物既有共价键性质也具有极性内盐的性质。

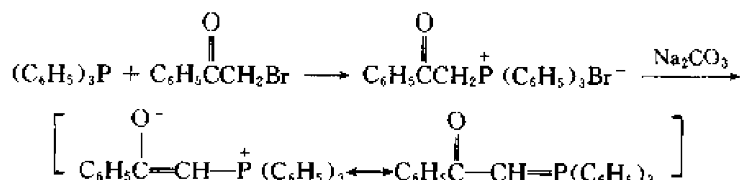

磷叶立德


硫叶立德

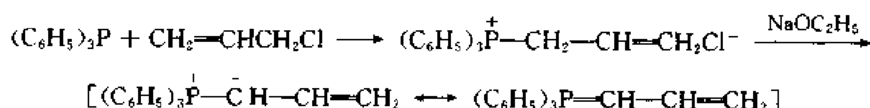

氮叶立德

如前面反应式所示，磷叶立德通常由三苯基膦和一个伯卤烷（或仲卤烷）反应先生成季𬭸盐，再用一个强碱处理而得。

如果分子中具有能分散 α 碳原子上负电荷的取代基如—CN、—COR、—COOR 等，则可使生成的叶立德更为稳定，一般用较弱的碱即可完成反应。例如：

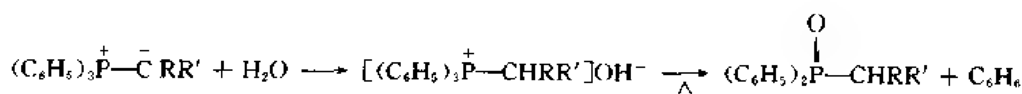


又如：



叶立德 α 碳原子上带有负电荷，是具有碱性和极性的化合物，性质活泼，它是一类很强的亲核试剂，但与一般的碳负离子不同，它们之中绝大多数都能稳定地存在，个别的甚至可以晶体状态被分离出来。

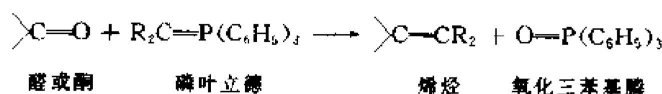
叶立德与水很快作用，所以制备时必须防潮。



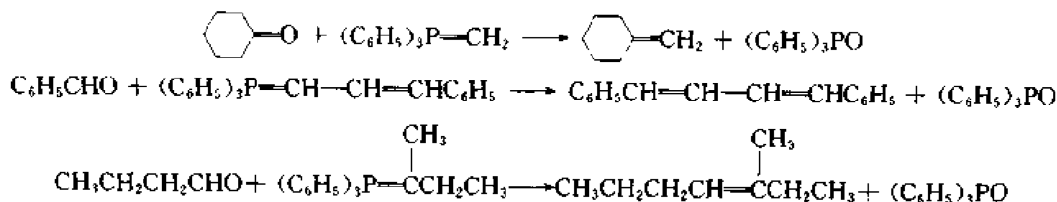
由于叶立德具有很强的亲核能力，因此可发生一系列化学反应，其中尤其重要的是与羰基化合物的反应，在有机合成上有一定的用途。

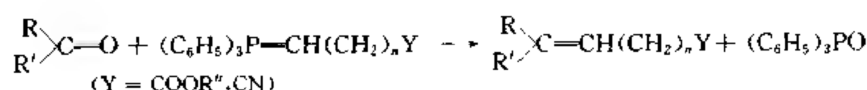
20.5.3　魏悌希反应

磷叶立德与醛或酮加成，结果羰基的氧转移到磷上，亚甲基碳置换了羰基的氧。这个反应叫做魏悌希反应。

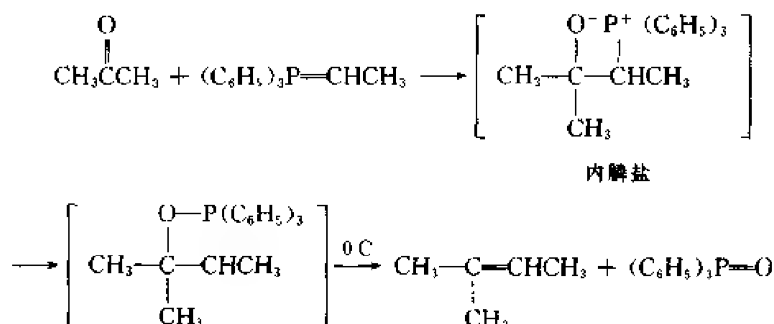

醛或酮　　磷叶立德　　烯烃　　氧化三苯基膦

叶立德与羰基化合物发生亲核反应，与醛反应最快，酮其次，这是一个非常有价值的合成方法，用于从醛、酮直接合成烯烃。例如：





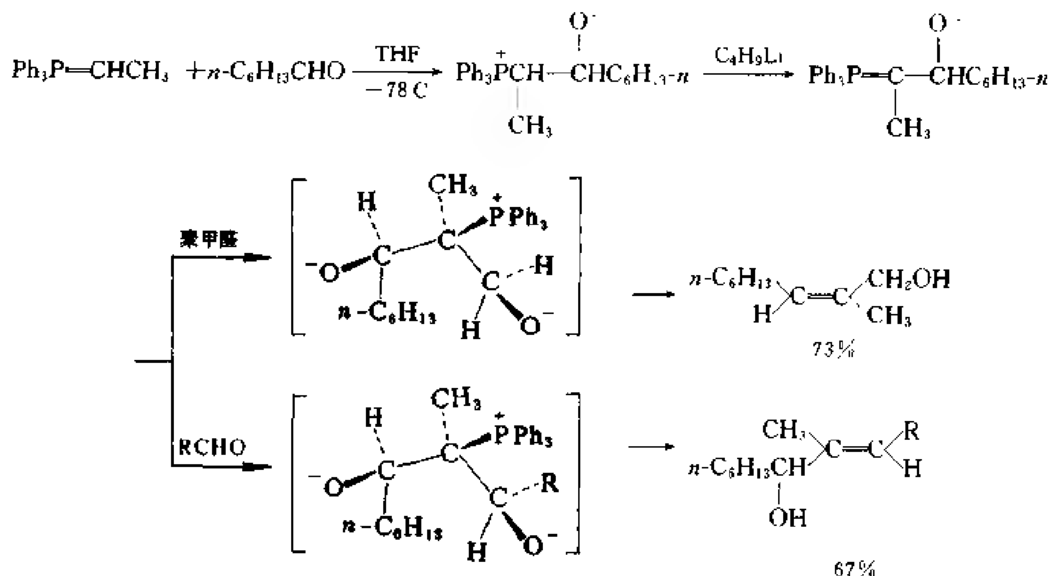
魏悌希反应的历程一般认为，首先可能是叶立德碳对羰基碳的亲核加成，中间产物受热消去 $(C_6H_5)_3P{=}O$ 生成烯烃。



魏悌希反应的特点是：（1）产物中亚甲基碳所占的位置就是原来羰基氧的位置；（2）反应条件温和，产率较高；（3）对 α,β-不饱和醛或酮作用，一般不发生 1,4-加成；（4）反应具有立体选择性。

在非极性溶液中，共轭稳定的磷叶立德与醛反应，优先生成反式烯烃，而不稳定的磷叶立德则优先生成顺式烯烃。例如 $R_3P{=}CHCOOC_2H_5$ 和苯甲醛作用得到 75% $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}H\\COOC_2H_5\end{matrix}$ 和 25% $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\H\end{matrix}$；而如用 $(C_6H_5)_3P{=}CHCH_3$ 和 2,2-二甲基丙醛作用，则得到 99%顺式烯烃和 1%反式烯烃。

上述磷叶立德与羰基化合物的立体选择性一般适用于制备顺、反异构的双取代烯烃，而制备三取代烯烃的立体定向合成法是利用不稳定的磷叶立德与醛作用，制得的内鎓盐再与丁基锂反应生成 β-氧化磷叶立德，它再进一步与另一种醛反应，通过具有三个不对称碳原子的中间体分解成立体专一的三取代烯烃。例如：

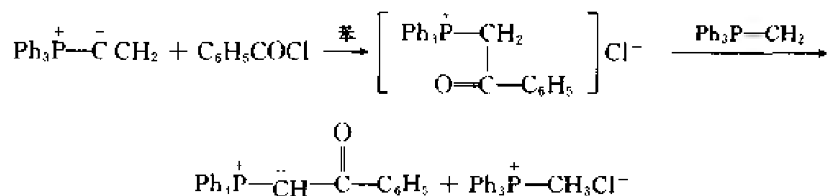


近年来，魏悌希反应在有机合成上的应用范围获得了很大的发展，除了用于烯类化合物的合成外，还可用于脂环烃、芳烃、萜类化合物、杂环化合物以及一些天然产物（前列腺素、昆

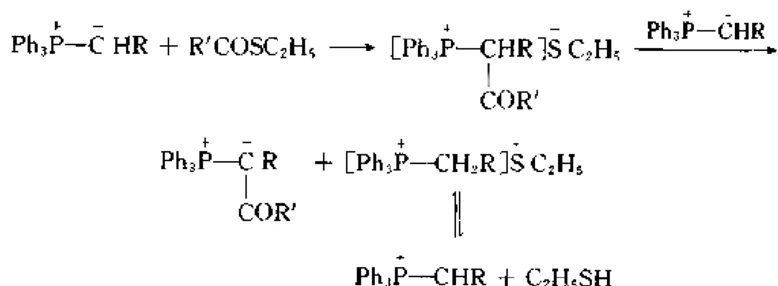
虫性外激素）等的合成中。由于魏悌希反应的广泛应用，所以磷叶立德也常称为魏悌希试剂。

20.5.4　叶立德的酰化反应及烃化反应

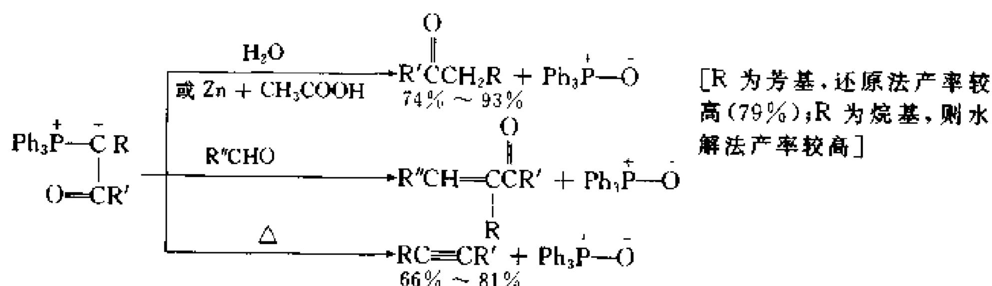
酰基磷叶立德可用磷叶立德与酰卤在苯溶液中进行反应首先生成鏻盐，此鏻盐的 α 氢原子受酰基的影响酸性较强，因此能再和未反应的叶立德作用，生成更稳定的羰基磷叶立德及鏻盐。



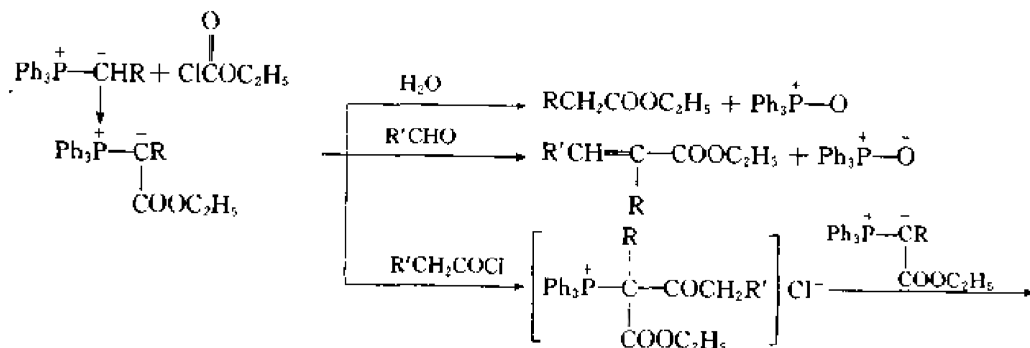
但该反应中，叶立德只有一半生成酰基磷叶立德，若用酯或硫代羧酸酯作为酰基化剂，则叶立德都可变成预期的酰基叶立德。

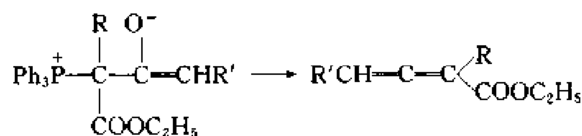


酰基磷叶立德是有机合成的重要中间体，它可用热水水解或用锌-醋酸还原裂解制得酮，亦可与醛反应制得 α，β-不饱和酮，若进行热解则生成炔烃。

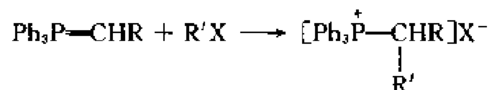


磷叶立德亦可与氯甲酸酯反应，制得的叶立德再与水、醛或酰氯作用，则可得羧酸酯、α-取代的 α，β-不饱和羧酸酯或累积二烯化合物。

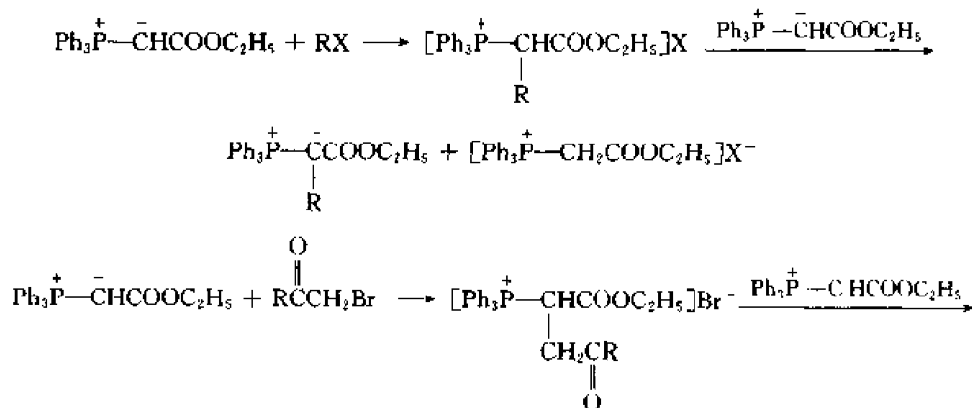


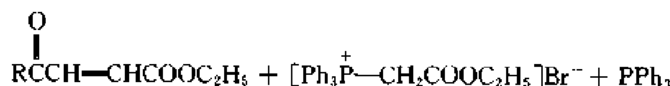


各种取代的磷叶立德可与卤烷进行烃化反应。烷基取代的磷叶立德与简单卤烷作用一般得到 C-烃化产物鏻盐。

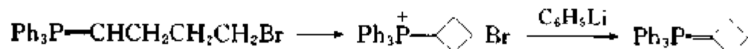


酯基取代的磷叶立德亦可与卤烷或 α-溴代酮作用。





ω-溴代磷叶立德可以发生分子内的烃化反应形成环状化合物。



20.5.5 有机磷杀虫剂

农业上，很多有机磷化合物用作杀虫剂，目前使用的主要有磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯等类型。例如：



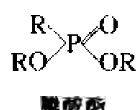
磷酸酯



硫代磷酸酯

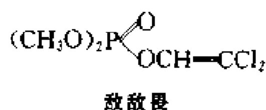


二硫代磷酸酯

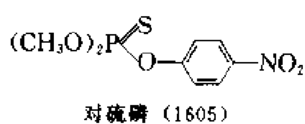


膦酸酯

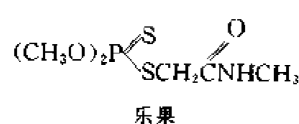
其商品代表有：



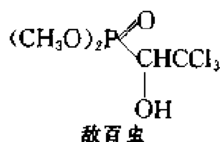
敌敌畏



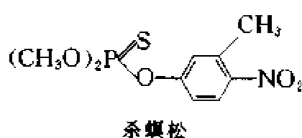
对硫磷（1605）



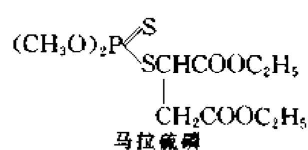
乐果



敌百虫



杀螟松

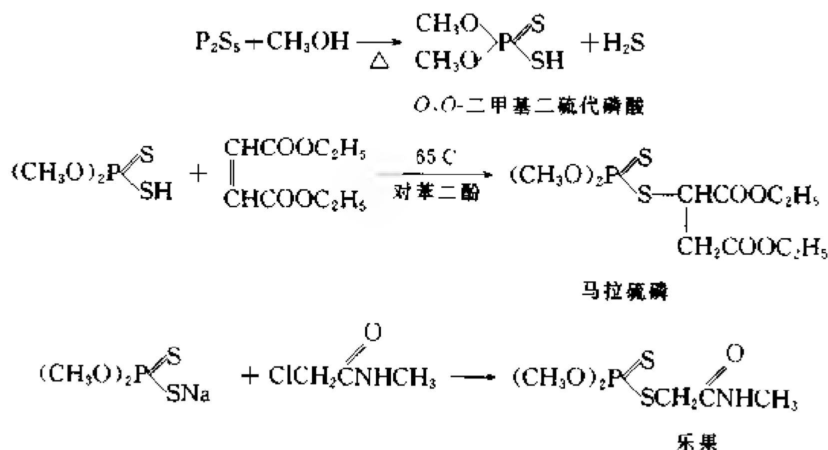


马拉硫磷

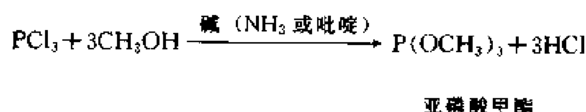
有机磷杀虫剂的特点是杀虫力强，残留毒性低，易被生物体代谢为无害成分（磷酸盐）并转化为植物生长所必需的磷肥。缺点是对哺乳动物毒性大，易引起人畜急性中毒。

上述有机磷杀虫剂，遇碱便容易水解而失去毒性，在使用及保存时应予注意。

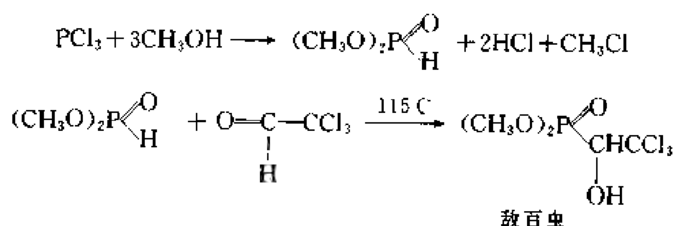
合成有机磷杀虫剂的主要原料是三氯化磷、三氯氧磷、五硫化磷等。某些有机磷杀虫剂的合成可用下面的例子来说明。例如：



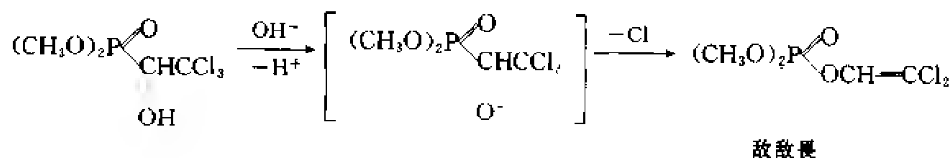
又如：



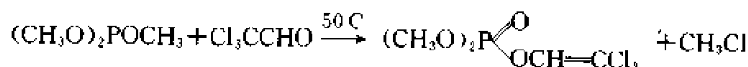
如不加碱，则生成二甲基膦酸酯。



敌百虫在碱存在下，发生脱HCl重排，而转变为敌敌畏。



也可用亚磷酸三甲酯与三氯乙醛反应生成敌敌畏。



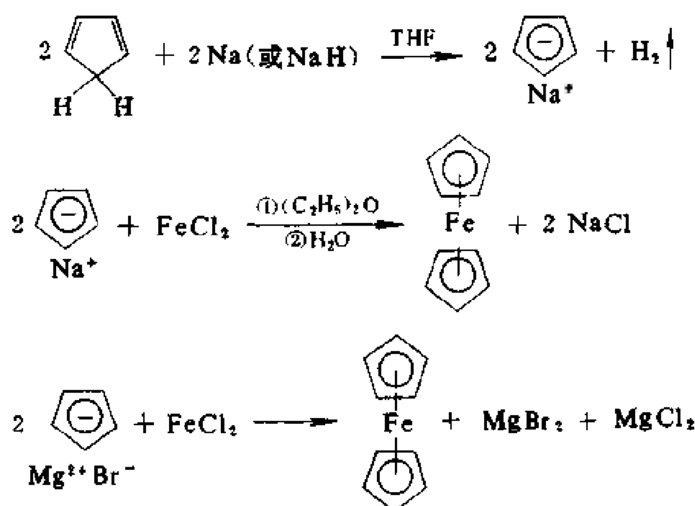
20.6 有机铁化合物——二茂铁

50年代初，人们发现一种新型的有机铁化合物——双环戊二烯基铁（俗称二茂铁），具有结构特殊，性质稳定，制备容易等特点。从此研究合成了与二茂铁类似的许多其他过渡元素的有

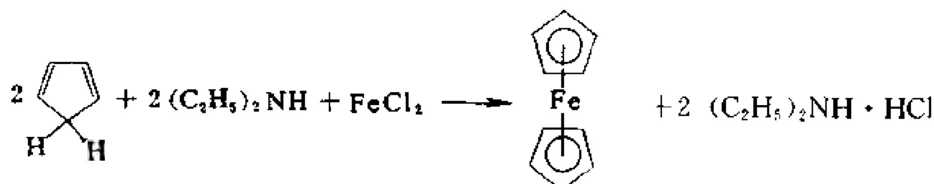
机化合物如 $(C_5H_5)_2Cr$、$(C_5H_5)_2TiCl_2$ 等，同时展开了对其他类型的过渡元素有机化合物的广泛而大量的研究。

20.6.1　二茂铁的制法

（1）环戊二烯的钠盐或镁盐与氯化亚铁作用，即制得二茂铁，这个方法比较简便，同时可用以制备其他过渡金属的环戊二烯型化合物。



（2）由环戊二烯直接制取　环戊二烯在较强的有机碱二乙胺存在下，同 $FeCl_2$ 作用可制得二茂铁。



此法也是实验室和生产上常用的比较经济的方法之一。

由上面两种制法看出，制备二茂铁的方法所根据的原理基本上是相同的，都是利用环戊二烯同碱作用得到环戊二烯负离子，然后与 $FeCl_2$ 作用生成二茂铁，所用的碱除上面提到的以外，还有三乙胺、六氢吡啶、甲醇钠、氨基钠、乙炔钙、氢化铝锂、钾、铊等。

20.6.2　二茂铁的结构和性质

二茂铁是亚铁与环戊二烯的络合物，二茂铁分子中十个氢原子的地位都是等同的，经研究，认为它的两个环戊二烯基平行地处在铁原子的上下，铁则夹在中间。这种结构称为“夹心结构”，如图 20-1 所示。两个环戊二烯负离子与亚铁络合后，分子的正电荷与负电荷抵消，即两个环戊二烯环的 π 轨道与铁的 $3d$ 轨道相互交盖形成共价键，此键与 σ 键相似，具有轴对称。

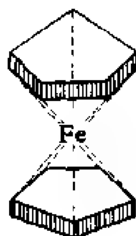


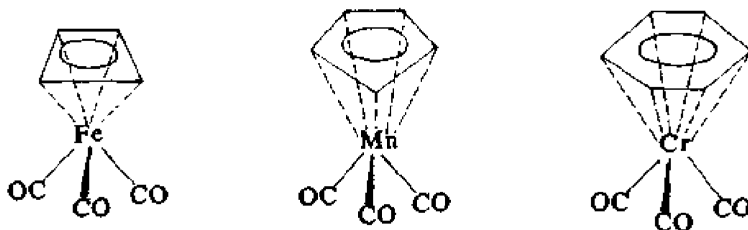
图 20-1　二茂铁的结构

C—C 0.140 nm，C—Fe 0.204 nm

二茂铁也叫二聚环戊二烯铁。它是橙黄色针状晶体，有类似樟脑的气味，熔点 173～174℃，沸点 249℃，能升华，不溶于水，而溶于苯、乙醚和石油醚等有机溶剂。它加热到 400℃也不分解，且能耐酸、碱及紫外线，化学性质稳定，具有比较典型的芳香族性质，能进行一系列的取代反应，如磺化、烷基化、酰基化等等，生成一系列二茂铁衍生物。因此它是一个比较稳定的非苯芳香族化合物。二茂铁及其衍生物可用作紫外光吸收剂、火箭燃料的添加剂。近年来有报导将二茂铁核引入有机硅高分子中可以得到具有耐高温耐辐射的液体材料。

自 1951 年发现二茂铁以来，接着很快又合成了不少其他金属夹心结构的化合物，通常可有五元、六元、七元甚至八元环所构成，金属常常是 Mg、Co、Ni、Cr 及 U 等。

“半夹心”化合物也已被制备得到。例如：



三羰基环丁二烯铁　　三羰基环戊二烯锰　　三羰基苯铬

虽然环丁二烯本身是不稳定的，然而三羰基环丁二烯铁络合物却是稳定的。

习　题

1. 解释下列名词，并举例说明。

（1）元素有机化合物　　（2）倍半卤代烷基铝

（3）夹心结构　　（4）魏悌希试剂

（5）齐格勒-纳塔催化剂

2. 命名下列各化合物：

（1）CH_3—⟨苯环⟩—Li　　（2）$(C_2H_5)_2PH$　　（3）$(C_2H_5)_4PI$

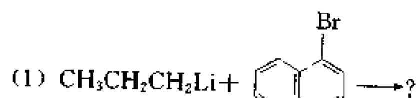
（4）$(C_6H_5)_2SiCl_2$　　（5）$Al(CH_2CH_2CH_3)_3$

3. 写出下列各化合物的构造式：

（1）β-吡啶基锂　　（2）四甲基甲硅烷　　（3）三乙基甲硅烷

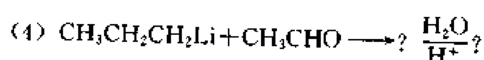
（4）甲基氯代甲硅烷　　　　（5）二乙基二乙氧基硅烷

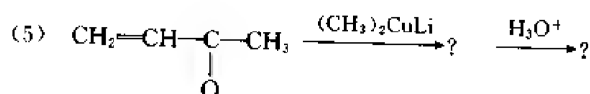
4. 完成下列各反应式：



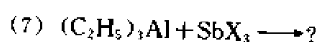


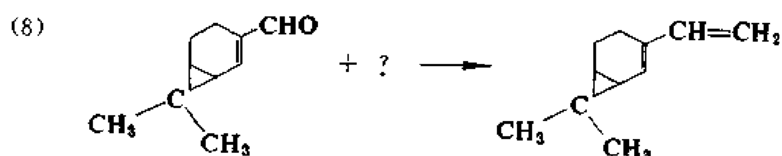


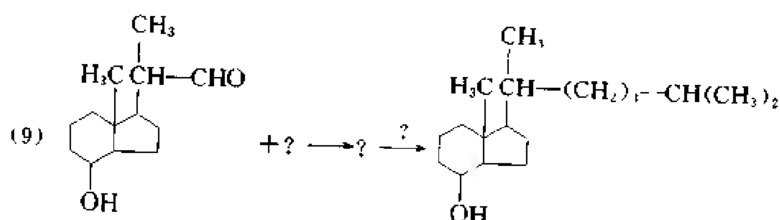












5. 合成题：

（1）由正丁基锂制取5-壬酮

（2）由乙醇和苯合成 $CH_3CH_2C(CH_3){=}CHCOOC_2H_5$

（3）以苯和小于或等于三个碳的有机化合物为原料合成 $(CH_3)_2C{=}C(C_6H_5)CH_3$

（4）由二茂铁和乙醇制取乙烯基二茂铁

6. 用反应式表示以四氯化硅为主要原料来合成硅油、硅橡胶和硅树脂的方法。

选读材料 I　有 机 合 成

有机合成是有机化学的一个重要组成部分，也是有机化学工业的基础，它是从容易获得的简单的工业原料（有机或无机试剂），通过一步或多步反应来制备所需的化合物。有机合成与化学、生物学的研究工作也是密切相关的，它可以为研究工作提供特殊的试剂；可以合成有用的天然有机化合物。利用有机合成还可以经过结构改造合成许多新的化合物。

此外，从学习有机化学来说，解有机合成习题也是复习巩固和灵活应用我们所学的知识的好方法之一。在本书中，许多习题是有机合成问题，要求从简单的原料转变成所需的化合物，其中有些合成路线比较简单，通过一步反应即可解决，但也有些合成路线比较复杂，需要用几步反应，并且可能有不止一种途径。

要解有机合成习题，首先要熟悉有机化学知识及各类有机反应，同时要知道这些反应进行得难易，哪些反应易于进行且产量高，较适宜作为制备方法，哪些反应只适宜于实验室，哪些反应可应用在工业生产上。在此基础上，通过多解习题，可以牢固掌握所学的知识。

通常解有机化学合成题的方法有两种。一种为从已给的原料出发，通过有机反应逐步转变为所需要的化合物（也称为目标化合物）。这种方法一般是目标化合物比较简单，反应步骤也不太长。另一种方法称为逆向分析法，即从目标化合物开始，通过“切断”和倒推，以得到简单的起始原料。这种合成的逆向途径也称为反合成分析，这种方法目前用得较多，尤其是在复杂有机化合物分子的合成上。下面是反合成分析中常用的几个术语的简单解释。

目标分子：打算加以合成的分子，常以 TM 表示。

切断：用于合成上的一种分析法，即将分子的一个键切断（用切断符号 ⋮ 穿过被切断的键表示），使分子转变为一种以上的可能的原料，这是一个化学反应的逆过程，用符号⇒表示。

合成子：在切断时所得出的概念性的分子碎片，通常是个离子。

这里将简要地指出如何应用所学的有机化学知识来解决有机合成问题。

I.1　合成步骤设计

设计一种目标分子的合成法时，应当尽可能地考虑以下几点：原料简单易得，操作容易，副反应少，产品纯和产率高。要避免有较多副产物生成的反应，同时反应步骤要少，如果合成路线太长，不仅反应周期长，操作复杂，而且最终产率低。例如，如果一条路线共有十步反应，即使每步反应的收率为 80%，总收率也只有 10.7%。

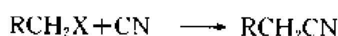
在设计一种合成法时，应主要考虑基本骨架的构成、官能团的引人及立体化学三个因素。这三个因素互相影响，不能分开解决，往往利用官能团的反应作为手段构成基本碳架，同时得到正确的立体结构。每一步合成反应都应同时考虑这三个因素。

1.1.1　基本碳骨架的构成

在设计合成路线时，首先要考虑的是构成正确的碳骨架。通常可以从目标分子开始，逐次将其切断成两个可以结合的合成子（或试剂）。一般说来，对于芳香环上有取代基的化合物，其基本骨架就是芳香环，可采用苯或苯的衍生物或同系物为原料来合成。如果碳骨架是饱和烃，由于它较不活泼，需考虑碳骨架的易切断部位。碳碳键的生成往往只发生在官能团直接相连部位（如格利雅反应），或只发生在吸电子基团旁边的 α 碳原子上（如克来森酯缩合反应），或发生在双键碳原子上（如狄尔斯-阿尔德反应）。因此，对于脂链或脂环化合物，其碳骨架的构成，不仅要考虑到碳原子的排列，还要考虑能否使结合部位活化。从某种意义上来说，导致形成新的C—C 键的反应是有机化学中最重要的反应，可以通过这些反应构成更复杂的碳骨架。以下列举一些我们已学过的构成 C—C 键的反应。

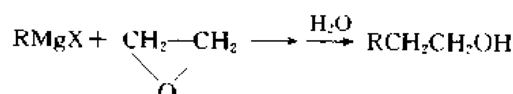
（1）增链反应

（A）伯卤烷与氰化物的反应

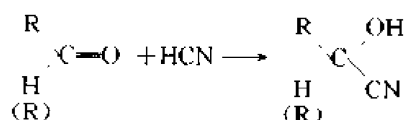


$$RCH_2X + CN \longrightarrow RCH_2CN$$

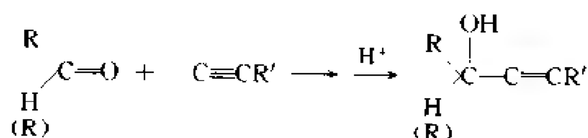
（B）格利雅试剂与环氧乙烷的反应



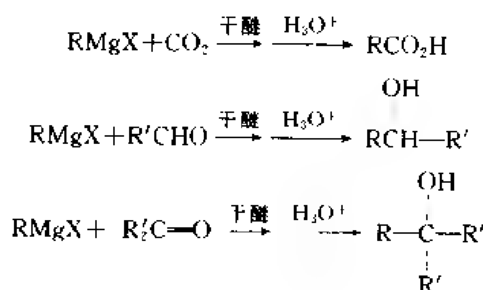
（C）醛酮与 HCN 的加成



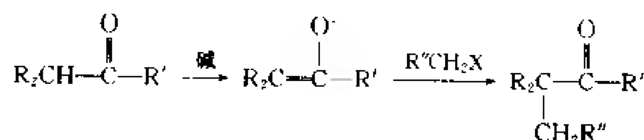
（D）醛酮与炔负离子的加成



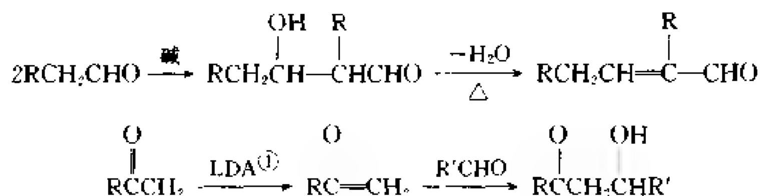
（E）格利雅试剂与 CO_2、醛或酮的反应



（F）烯醇负离子的烃化反应



(G) 羟醛缩合反应

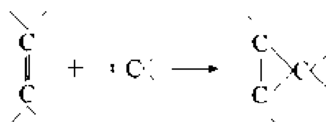


(H) 魏梯希反应

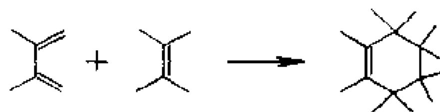


(2) 成环反应

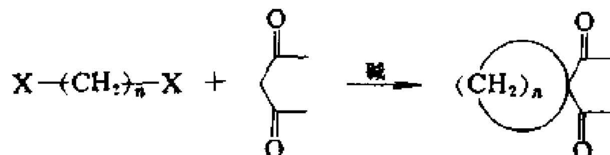
(A) 碳烯（卡宾）的加成反应



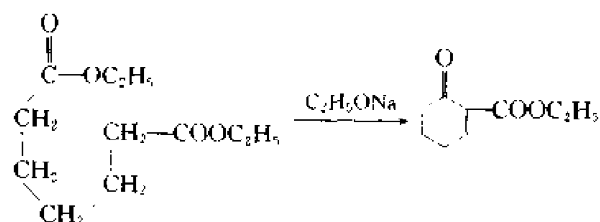
(B) 狄尔斯-阿尔德反应



(C) β-二羰基化合物的烃化反应

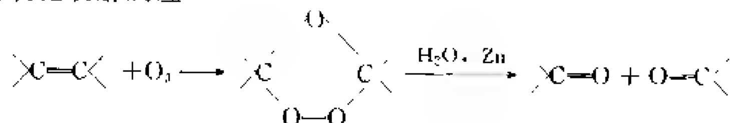


(D) 迪克曼（酯）缩合反应



(3) 减链反应

(A) 烯烃的臭氧化裂解反应

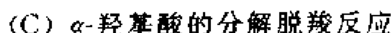


(B) 卤仿反应

---

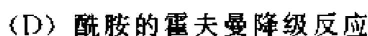
① LDA 即 $(i\text{-}C_3H_7)_2N\text{-}Li^+$，其英文名为 lithium diisopropylamide，为仲胺的锂盐，它是个强碱性试剂。

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R(H) \xrightarrow{X_2,\ NaOH} CHX_3 + R(H)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- Na^+$$



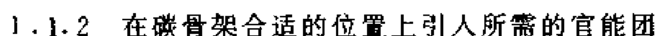
(C) α-羟基酸的分解脱羧反应

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[\triangle]{稀 H_2SO_4} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + HCOOH$$



(D) 酰胺的霍夫曼降级反应

$$RCH_2CONH_2 \xrightarrow[H_2O]{Br_2,\ NaOH} RCH_2NH_2$$



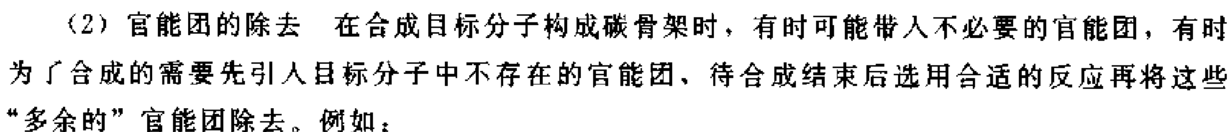
1.1.2 在碳骨架合适的位置上引入所需的官能团

若目标分子中含有官能团，设计合成路线时，在考虑构成基本碳骨架的同时，还应考虑官能团的引入，官能团的相互转换，有时还可能要除去不需要的官能团。我们学过的这类反应很多，现举例说明如下。

(1) 官能团的引入 对于芳香族化合物可利用苯环上的亲电取代反应和定位规则来引入官能团；对于饱和碳原子可利用烯丙位氢（$CH_2=CH-CH_2-H$）、叔氢（R_3C-H）和苄位氢（$C_6H_5-CH_2-H$）的易于取代，转变为卤化物，然后将氯或溴原子再转化成其他基团。

$$R-\underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}}-H + Br_2 \xrightarrow{h\nu} R-\underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}}-Br + HBr$$

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \begin{cases} \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CH_2Cl + HCl \\ \xrightarrow{FeCl_3} o\text{-}ClC_6H_4CH_3 + p\text{-}ClC_6H_4CH_3 + HCl \end{cases}$$



(2) 官能团的除去 在合成目标分子构成碳骨架时，有时可能带入不必要的官能团，有时为了合成的需要先引入目标分子中不存在的官能团，待合成结束后选用合适的反应再将这些“多余的”官能团除去。例如：

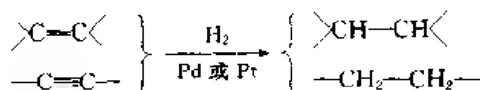
$$\begin{matrix} RCOOH \\ RCOOR' \\ 或 RCHO \end{matrix} \xrightarrow{还原} RCH_2OH \xrightarrow{HX} RCH_2X \xrightarrow[干醚]{Mg} RCH_2MgX \xrightarrow{H_2O} RCH_2H$$

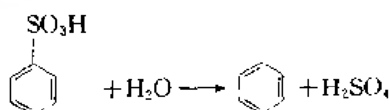
（$RCH_2X \xrightarrow{还原剂如 LiAlH_4} RCH_2H$）

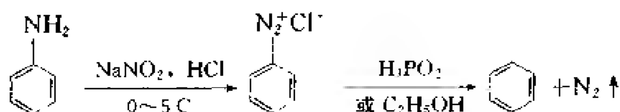
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=O \xrightarrow[NH_2NH_2/NaOH 等]{Zn\text{-}Hg/H^+} RCH_2R'$$

$$-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{|}{C}}- \xrightarrow[-H_2O]{H^+} >C=C< \xrightarrow[Ni]{H_2} >CH-CH<$$

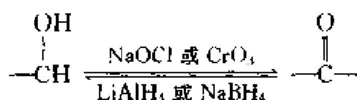


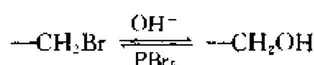






(3) 官能团的相互转化　例如：



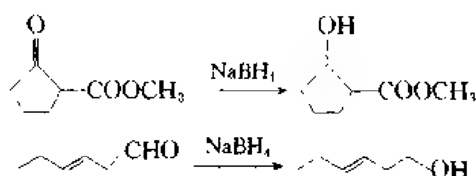




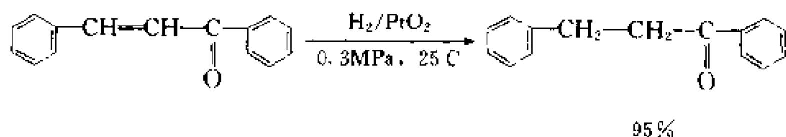
1.1.3　利用反应的选择性，保护基与导向基

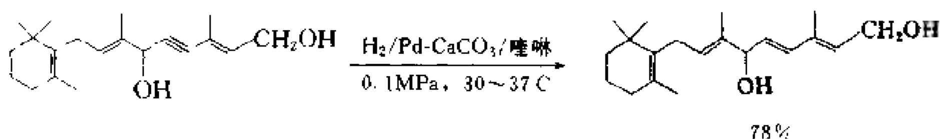
(1) 利用反应的选择性　在合成上可利用的选择性有：

(A) 某些复合金属氢化物的还原专一性　如 $NaBH_4$ 一般只还原醛、酮中的羰基，其他基团可不受影响。例如：



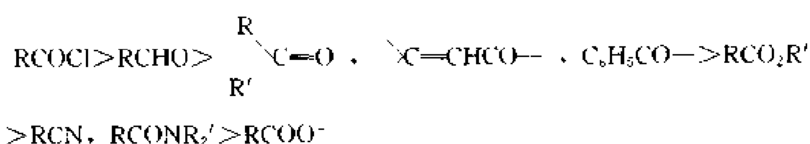
(B) 催化加氢　一般催化加氢可使碳碳双键、碳碳叁键和氰基加氢，但不影响羰基与苯环。—C≡C— 比 >C=C< 加氢快，并在一定的催化条件下（如应用林德拉催化剂）可停留在双键上。例如：



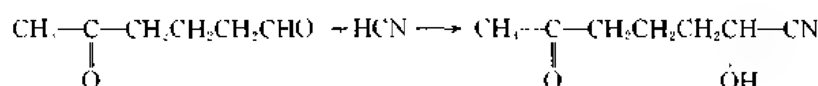


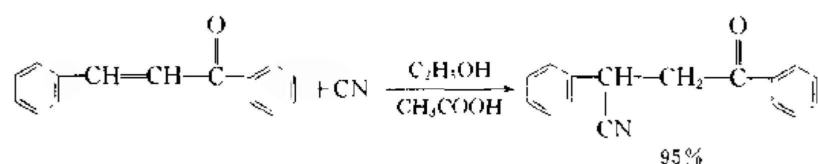
(C) 醇的酯化反应速度为 1°>2°>3°。在一般条件下叔醇不能酯化。

(D) 羰基化合物与亲核试剂反应的活性次序，一般按下列顺序递减：



碳碳双键与亲核试剂不发生反应，除非双键与羰基或其他吸电子基共轭。例如下列化合物可选择性地进行反应。





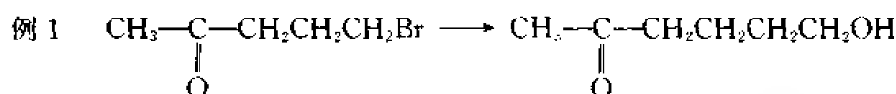
（2）利用保护基　在有机合成中，可以选用合适的保护基将不需转变的官能团暂时保护起来，当另一官能团已经转变后再将保护基除去。

表 1-1　常见官能团的保护及保护基的除去方法

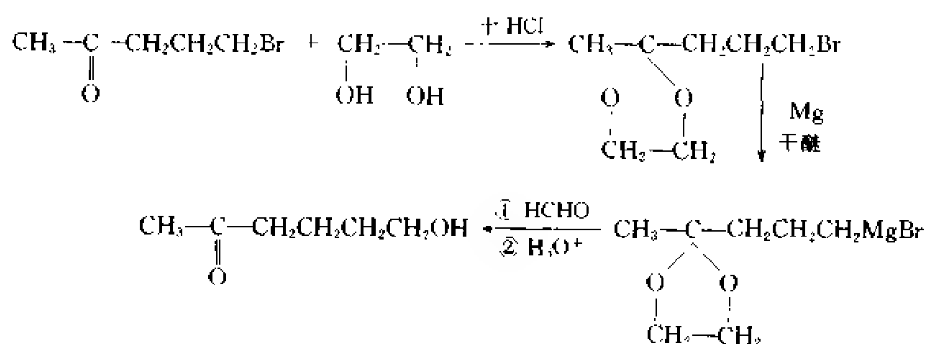
官　能　团	保护方法（⟶），保护基的除去（⟵）
—OH（醇）	（1）$—OH \underset{OH^-,\ H_2O}{\overset{CH_3COCl}{\rightleftharpoons}} —OCOCH_3$　酯 （2）$—OH \underset{OH^-,\ H_2O}{\overset{C_6H_5COCl}{\rightleftharpoons}} —OCOC_6H_5$　苯甲酸酯 （3）$—OH \underset{H_2O}{\overset{CH_3—C_6H_4—SO_2Cl}{\rightleftharpoons}} —OSO_2—C_6H_4—CH_3$　对甲苯磺酸酯 （4）$\begin{matrix}—OH\\—OH\end{matrix} \underset{H^+,\ HCl}{\overset{(CH_3)_2C{=}O,\ 干\ HCl}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix}—O\\—O\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$　缩酮 此法特别适用于多元醇和糖
—OH（酚）	$—OH \underset{HI}{\overset{CH_3I\ 或\ (CH_3)_2SO_4}{\rightleftharpoons}} —OCH_3$　酚醚
—CHO（醛）	$—CHO \underset{H^+,\ H_2O}{\overset{C_2H_5OH\ (或\ CH_3OH),\ 干\ HCl}{\rightleftharpoons}} —CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$　缩醛
${>}C{=}O$（酮）	${>}C{=}O \underset{H^+,\ H_2O}{\overset{HOCH_2CH_2OH,\ 干\ HCl}{\rightleftharpoons}} {>}C\begin{matrix}O—\\O—\end{matrix}]$　缩酮
—COOH（酸）	在多肽合成中用氯甲基苯乙烯型高分子支架 $ClCH_2—C_6H_4—Ⓟ$ 与之作用生成 $—COOCH_2—C_6H_4—Ⓟ$，反应结束后，保护基可用碱性水解除去
$—NH_2$（胺）	（1）$—NH_2 \underset{H^+或OH^-,\ H_2O}{\overset{CH_3COCl}{\rightleftharpoons}} —NHCOCH_3$ （2）$—NH_2 \underset{H^+或OH^-,\ H_2O}{\overset{C_6H_5COCl}{\rightleftharpoons}} —NHCOC_6H_5$ （3）用苯甲醛生成希夫碱 $—N{=}CH—C_6H_5$，然后水解除去

一种理想的保护基应当是容易引入和除去，且引入和除去收率都较高，在转变其他官能团的反应条件下，保护基还应是稳定的。常见官能团的保护基及其除去方法见表 1-1。

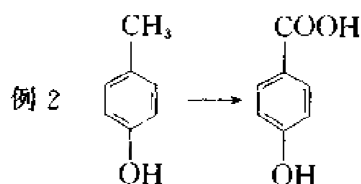
例 1



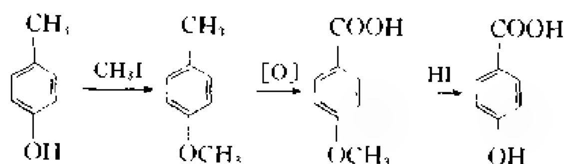
必须先将 $\rangle C{=}O$ 保护，增碳后再将保护基除去。其步骤如下：



例 2

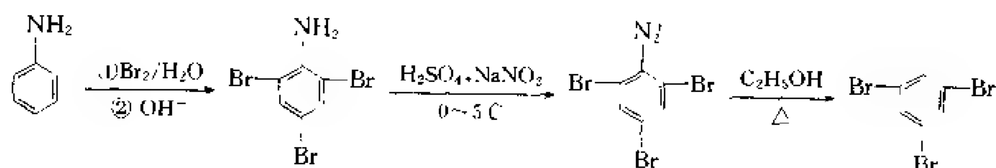


合成如下：

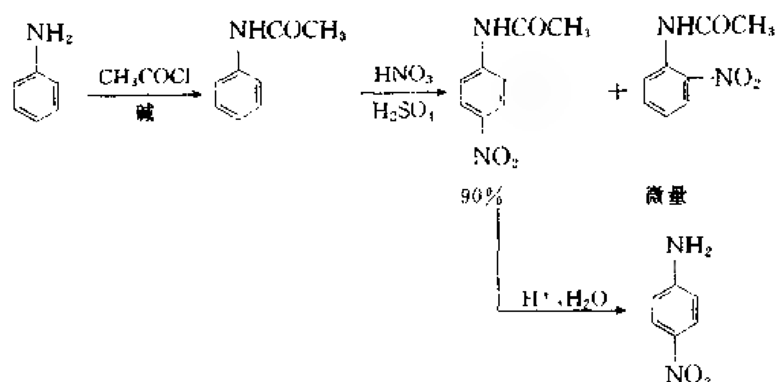


(3) 利用导向基在芳香族化合物的苯环上，常常可以引入一个基团，使芳环的某一位置活化、钝化或占据一定位置以增加反应的选择性，反应完毕后再将该基团除去。

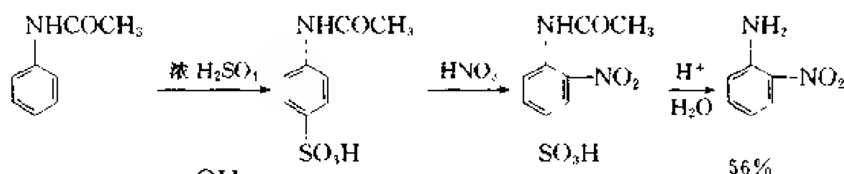
(A) 活化导向　芳环的取代反应有时可利用先引入氨基来活化苯环而导向。例如合成 1,3,5-三溴苯，如果直接用苯溴化会得不到产物，但如用苯胺溴化，由于氨基使苯环的邻、对位活化，很容易得到 2,4,6-三溴苯胺，然后除去氨基即得 1,3,5-三溴苯。

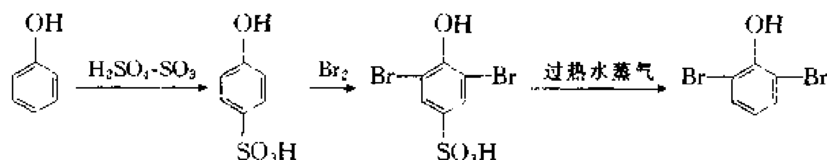


(B) 钝化导向　合成对硝基苯胺时，如果用苯胺直接硝化，由于氨基使芳环活化，因此苯环会被硝酸氧化，所以不是一种满意的制备方法。为此可先将氨基乙酰化，乙酰氨基 ($—NHCOCH_3$) 对苯环的活化作用要比氨基本身小得多，乙酰苯胺硝化可制得对硝基乙酰苯胺，产率很高，经酸性水解后可除去乙酰基，则可得到所需的对硝基苯胺。



(C) 阻止进入某些位置　在上述反应中，由于乙酰氨基体积较大，空间位阻大，所以硝化时硝基主要进入对位，而邻硝基乙酰苯胺产量极微。如果要得到邻硝基苯胺，则可通过先将临时基团 $—SO_3H$ 引入乙酰氨基的对位，然后再硝化，可得一定收率的邻硝基产物，最后再除去磺酸基和乙酰基，即得邻硝基苯胺。

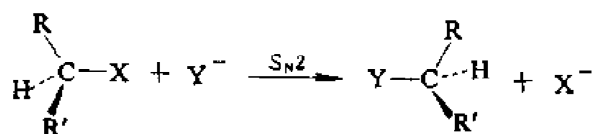


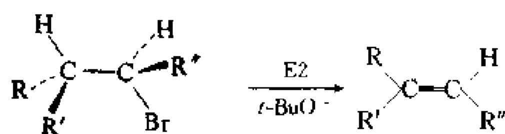
又如，为了制备化合物 ，如用苯酚直接溴化，将得到 2,4,6-三溴苯酚，为此，可先引入 $—SO_3H$ 将酚羟基的对位占领，待溴化后再除去 $—SO_3H$ 。

1.1.4　立体化学控制

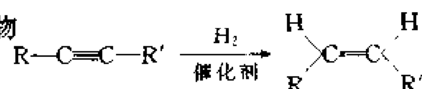
要合成的目标分子可能有一种以上的立体异构体时，必须设计一种只生成某一立体异构体的合成法，即需选择具有立体选择性的反应来合成。我们已学过的具有立体选择性的反应举例如下：

(1) 卤烷的 S_N2 取代反应和 E2 反式消除反应

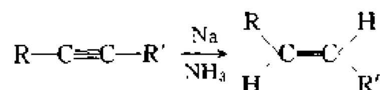




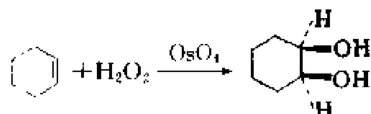
(2) 催化氢化生成顺式产物



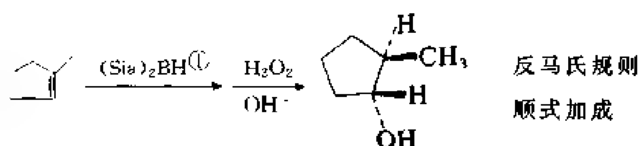
(3) 炔烃在金属和液氨中的还原反应，生成反式产物。



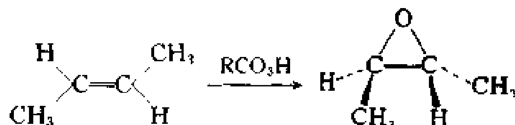
(4) 烯烃与过氧化氢在 OsO_4(或碱性 $KMnO_4$)催化下的氧化反应，生成顺式邻二醇

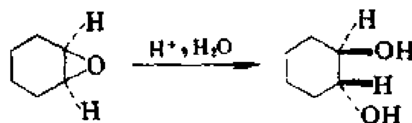


(5) 烯烃的硼氢化反应

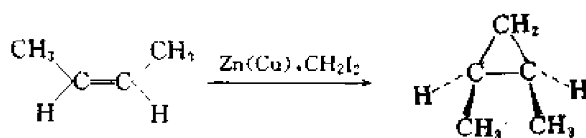


(6) 烯烃的环氧化反应和环氧化物的开环反应





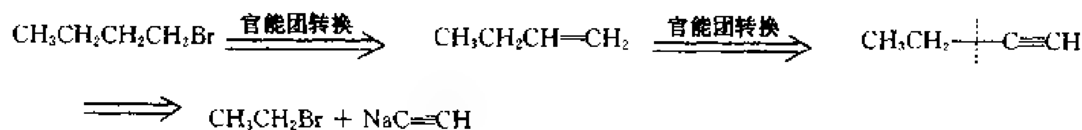
(7) 烯烃的环丙基化反应



I.2 多步合成举例

例1 怎样从两个碳原子以下的有机物为起始原料合成 1-溴丁烷？

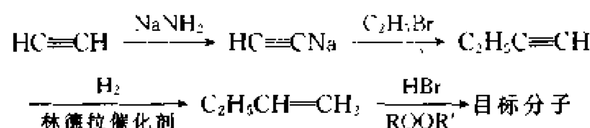
目标分子：$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$



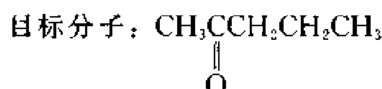
---

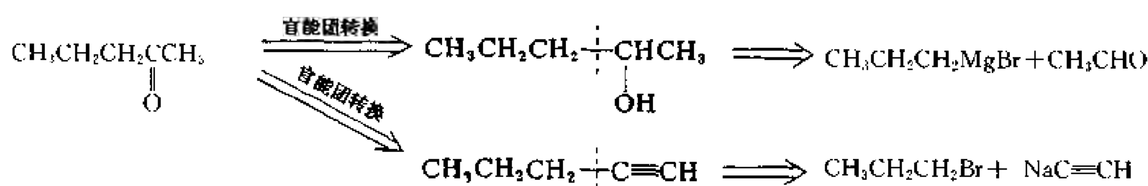
① $(Sia)_2BH$ 即 $[(CH_3)_2CH—CH(CH_3)]_2BH$。

从反合成分析可知，目标分子可由1-丁烯通过位置选择性的方法，在过氧化物存在下加HBr得到，而1-丁烯可由1-丁炔在林德拉催化剂存在下催化加氢得到，1-丁炔可由两个两碳化合物即 CH_3CH_2Br 与 $NaC\equiv CH$ 作用得到，因而我们设计的合成方法为：

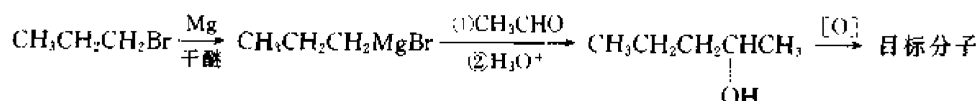


例2　怎样从三个碳原子以下的有机物为起始原料合成2-戊酮？

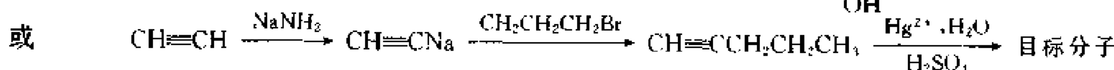




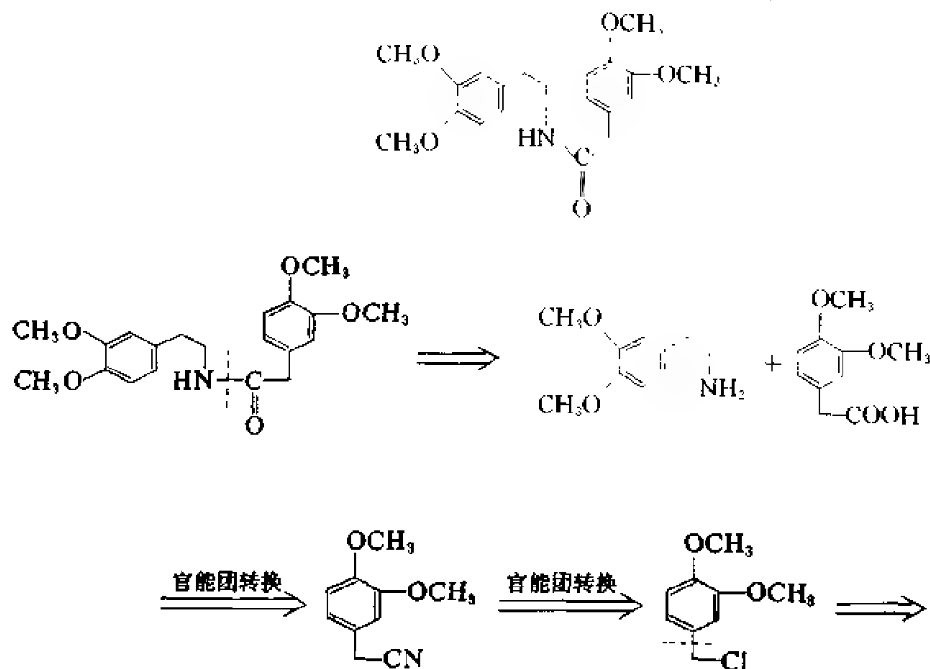
从上面两种方法的切断都可得到目标分子，因此可设计如下两种合成方法。

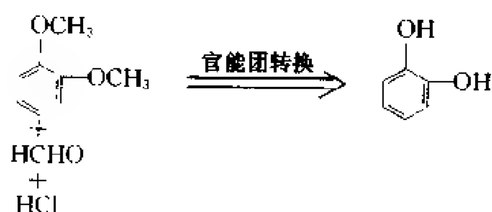


或

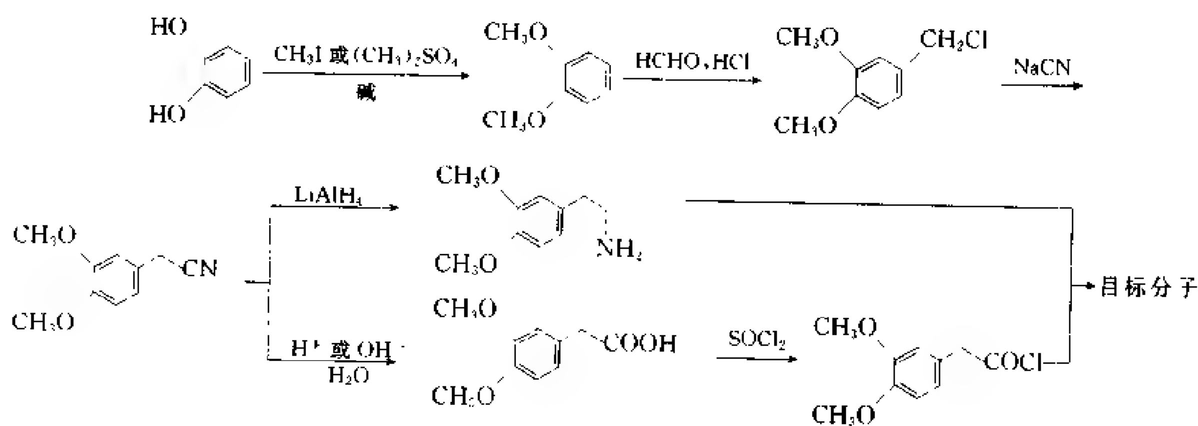


例3　怎样从简单的芳香族化合物为起始原料合成如下目标分子？

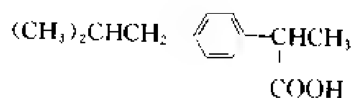




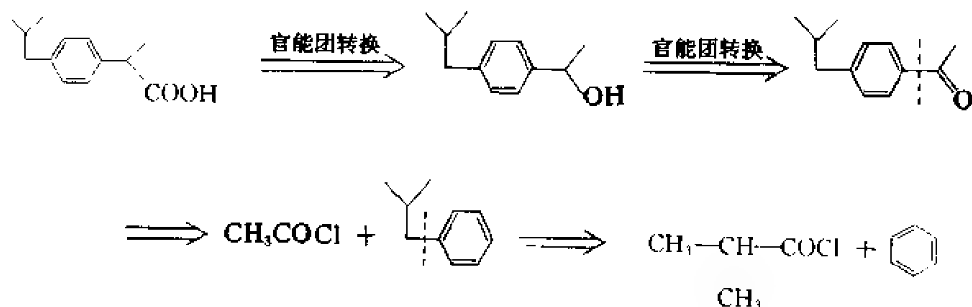
从上面的反合成分析，可设计如下合成法：



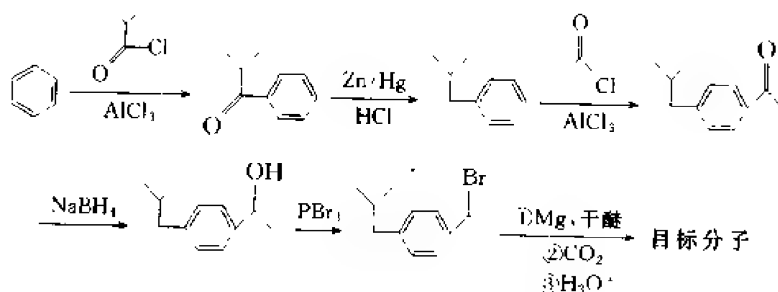
例 4　怎样用苯和四个碳原子以下的有机物为起始原料合成如下抗风湿药？



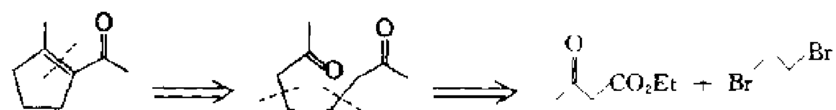
目标分子：



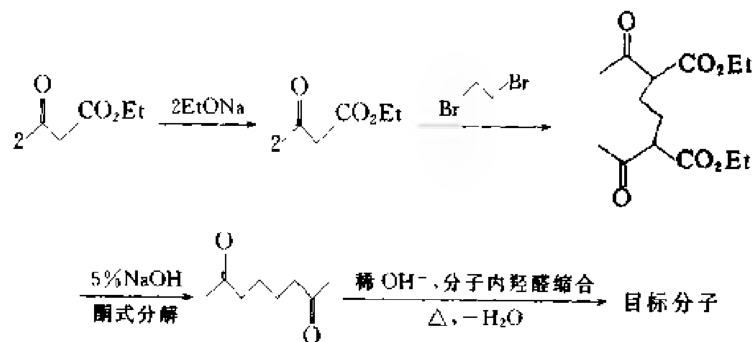
合成如下：



例 5　怎样从四个碳原子以下的有机物为起始原料合成目标分子？

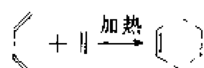


合成如下：



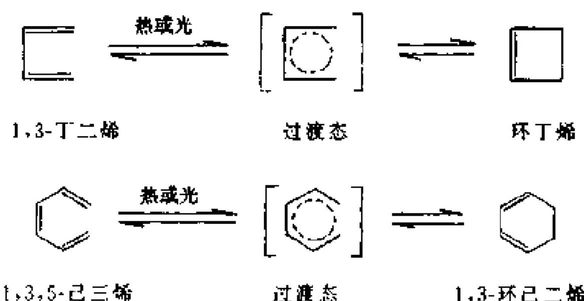
选读材料Ⅱ　周环反应

在二烯烃章中，已讨论过双烯合成（狄尔斯-阿尔德反应）：



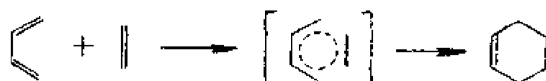
已知这类反应并不是离子型反应，也不是自由基型反应，因为在反应过程中，不存在活性中间体，而只是通过一个环状的过渡态，而后一些原有的化学键断裂和新的化学键同步完成得到产物。同步完成的反应叫做协同反应，通过环状过渡态进行的协同反应又叫做周环反应。按反应的特点，周环反应主要分为三类。

(1) 电环化反应　例如：



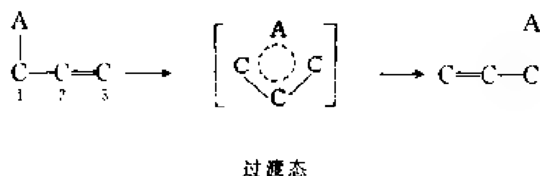
在反应中都发生环合而得到环状化合物，所以叫做电环化反应。

(2) 环加成反应　双烯合成即为典型的环加成反应。



由上式可以看出，它是不同分子间进行的成环反应。

(3) σ 键迁移反应　如下式所示，反应后，不仅有 σ 键的迁移，还发生了 π 键的变化。下式中 A 可以是氢原子，也可以是个原子团。

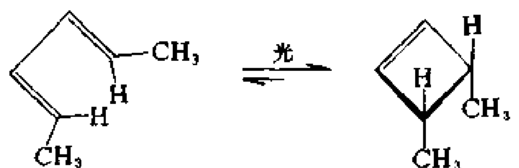


过渡态

Ⅱ.1　周环反应的特点和分子轨道对称守恒原理

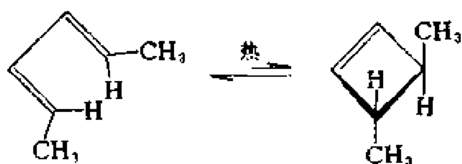
周环反应是协同反应。由于它们既不是离子型反应，也不是自由基型反应，所以不受酸、碱以及自由基引发剂的影响，但却具有受光或热制约的特点。而且反应有明显的立体化学属性，反

应产物的异构具有高度的立体化学专一性，即在一定的条件下（热或光）反应，一种构型的反应物只得到某一特定构型的化合物。例如反，反-2，4-已二烯在光的作用下，只得到顺-3，4-二甲基环丁烯。



反，反-2，4-已二烯　　顺-3，4-二甲基环丁烯

但在热的作用下，得到的只是反-3，4-二甲基环丁烯。

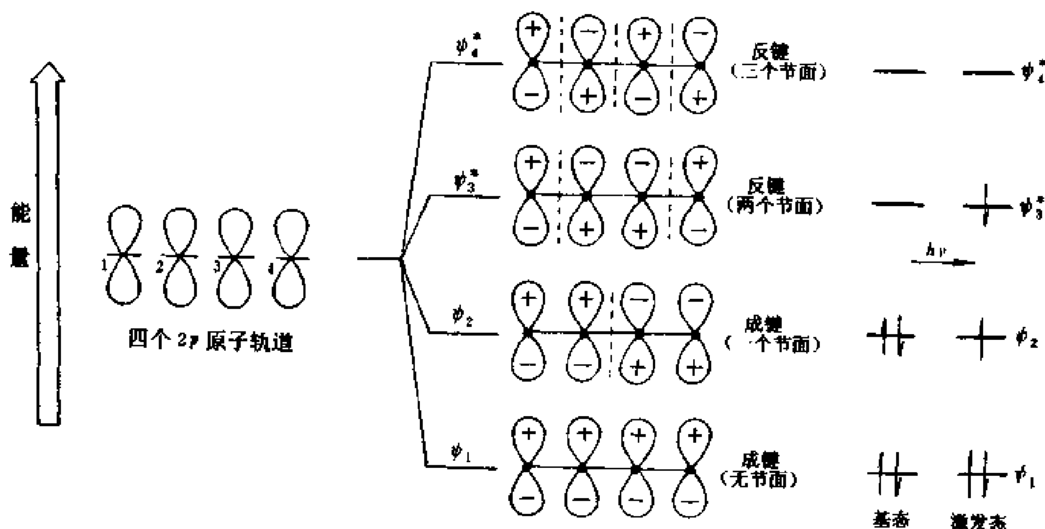


反，反-2，4-已二烯　　反-3，4-二甲基环丁烯

为什么会有这些特点？可以用分子轨道对称守恒原则来予以说明。分子轨道对称守恒原理认为：反应的成键过程，是分子轨道的重新组合过程，反应中分子轨道的对称性必须是守恒的。也就是说，反应物分子轨道的对称性和反应产物分子轨道的对称性必须要取得一致，这样反应就容易进行。反之，如不能达到一致，或取得一致有困难时，反应即不能进行或不易进行。

Ⅱ.1.1　前沿轨道理论　HOMO 和 LUMO

可以用前沿轨道理论来表达反应过程中分子轨道的对称守恒原则。以 1，3-丁二烯为例，已知它的 π 分子轨道如图Ⅱ-1 所示。



图Ⅱ-1　1，3-丁二烯的 π 分子轨道

在基态时，两个 π 电子占据 ψ_1 轨道，另两个 π 电子则占据 ψ_2 轨道。ψ_2 在此是能量最高的电子已占有的分子轨道，叫做最高已占分子轨道，常以 HOMO 表示。π 电子在这个轨道中最活泼，往往是参与反应的电子。这个分子轨道的如何变化或重新组合决定着反应的能否进行。所以 HOMO 又叫做前沿轨道。另一个对反应也有同样重要作用的分子轨道是属于能量最低的电子未占有的分子轨道，叫做最低未占分子轨道，常以 LUMO 表示。在 1，3-丁二烯的情况下，ψ_3 就是 LUMO。由于在光的作用下，往往有 π 电子被激发从 HOMO 进入 LUMO，所以这个分子轨道如何变化对某些反应的能否进行也起着决定作用，因此在这个反应中 LUMO 也是个前沿轨道。在周环反应中，前沿轨道的性质决定着反应进行的途径。

Ⅱ.1.2 顺旋、对旋、对称允许和对称禁阻

基态时，1,3-丁二烯的 HOMO 是 ψ_2，LUMO 是 ψ_3。在 1,3-丁二烯转变为环丁烯的反应过程中，C-1 和 C-4 碳原子间须形成新的 σ 键，因此 p 轨道须首先杂化为 sp^3 杂化轨道，并沿 C-1 和 C-2、C-3 和 C-4 间的键轴旋转一定角度后才能形成新的 σ 键而闭合成环。旋转的方式有两种，一种是两个碳碳键的轴都向同一个方向旋转，叫做顺旋；另一种是两个键轴互向相反方向旋转，叫做对旋。反应过程中，两端碳原子的 p 轨道杂化为 sp^3 轨道时，其对称性应不变。对称性因素表现在位相上，即轨道的位相须保持不变。按分子轨道对称守恒原则，反应过程中分子轨道也须保持对称性不变。所以采用哪种旋转方式，须视两个 sp^3 轨道在保持位相不变（也即轨道对称性不变）的情况下，是否能相互交盖成键而决定。在热的作用下，1，3 丁二烯仍处在基态，它的 HOMO 是 ψ_2，它的环合只能通过 C-1 和 C-4 的顺旋才能达到。顺旋才能使两个 sp^3 轨道位相相同部分交盖，体系能量降低而成键。如果是对旋，则由于位相不同，相互排斥，不能成键（见图 Ⅱ-2）。

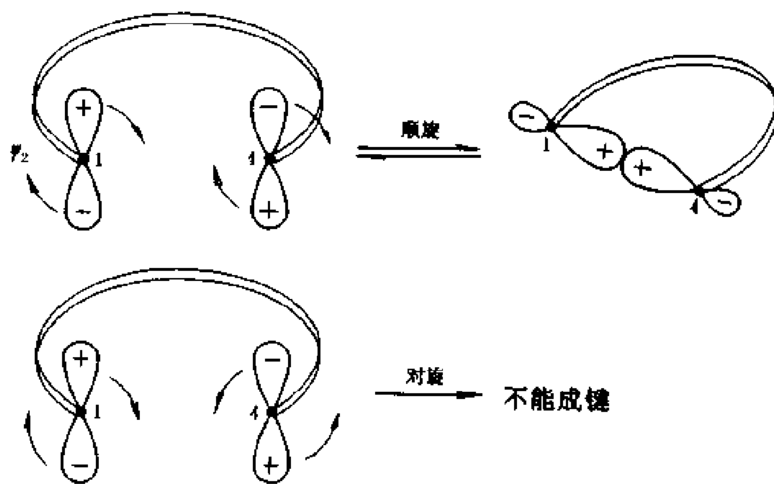
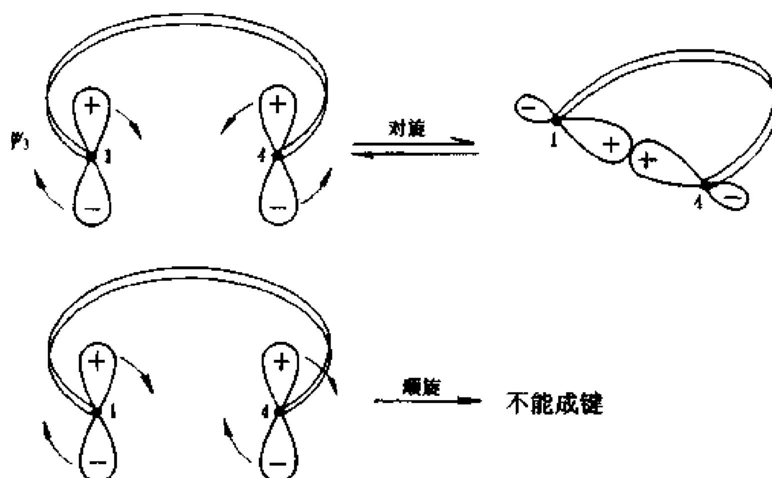


图 Ⅱ-2 热作用下 1,3-丁二烯顺旋成键

因此在热作用下，1,3-丁二烯的电环化反应只能是两端的键轴以顺旋方式而达到环合成键，这个途径叫做是对称允许的。而对旋途径在这里是对称禁阻的。

在光的作用下，情况就不同。光的激发使 1,3-丁二烯基态 ψ_2 轨道中的一个电子激发到 ψ_3 轨

道中。ψ_3 原为基态时的LUMO，在激发态时却成为HOMO。激发态时的电环化反应，就应考虑 ψ_3 轨道的对称性。这时，和热作用下的情况相反，为了使位相相同的轨道交盖成键，顺旋方式成为对称禁阻的，而对旋方式却成为对称允许的（见图Ⅱ-3）。

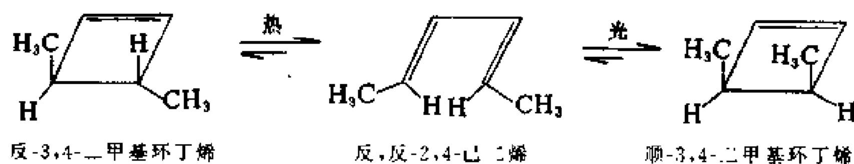


图Ⅱ-3 光作用下1，3-丁二烯对旋成键

由此可见，根据分子轨道对称守恒原理而来的前沿轨道法就是以前沿轨道的能否交盖成键来解释或预测某些周环反应的能否进行，以及在怎样的条件下通过怎样的途径才能发生。但在实际反应中，不仅是前沿轨道有交盖，可能其他能量较低的分子轨道在反应中也发生某种程度的变化。所以前沿轨道法还是个简化方法，但在许多情况下，这个简化方法都得到了与实验事实相符合的结果。

Ⅱ.2 电环化反应

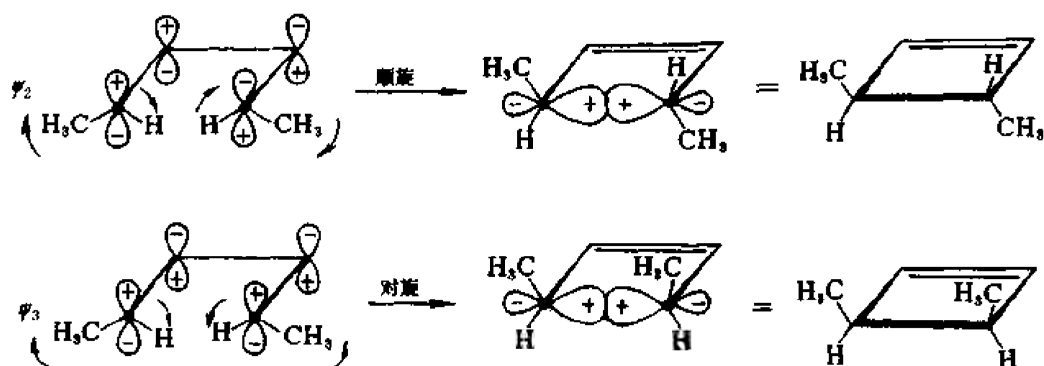
上面以1，3-丁二烯为例已说明了电环化反应中光和热的作用。在此例中，无论是通过顺旋或对旋，生成的都是环丁烯，没有立体异构现象。但如果是两端碳原子上带有取代基的二烯烃，例如反，反-2，4-己二烯，那么在光和热的不同作用下，电环化反应的结果就生成不同的立体异构体。



反-3,4-二甲基环丁烯　　反,反-2,4-己二烯　　顺-3,4-二甲基环丁烯

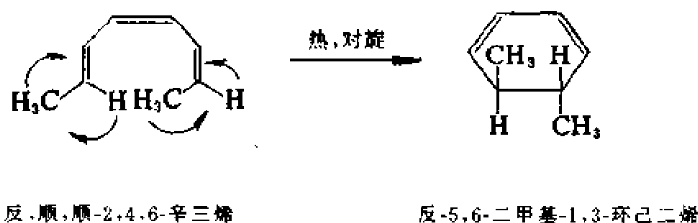
这是因为在热作用下，反，反-2,4-己二烯是以基态的HOMO即 ψ_2 轨道参与反应的。而在光作用下，它是以激发态的HOMO即 ψ_3 轨道参与反应的。见图Ⅱ-4。

由上可见，在不同条件下，由于环化的途径不同，得到的是不同的、但却是专一的立体异构体。

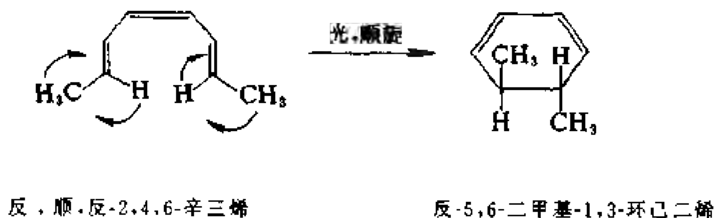


图Ⅱ-4 反,反-2,4-己二烯的顺旋和对旋

1,3-丁二烯及其取代物都是具有四个π电子的共轭二烯体系，它们的电环化反应具有如上的规律。但对于具有六个π电子的共轭三烯来说，情况又不一样。例如：



反,顺,顺-2,4,6-辛三烯　　　　反-5,6-二甲基-1,3-环己二烯



反,顺,反-2,4,6-辛三烯　　　　反-5,6-二甲基-1,3-环己二烯

由上可见，在6π电子体系中，加热时是按对旋方式进行，而光作用下则是按顺旋方式进行，这正好和4π电子体系的情况相反，但却是完全符合分子轨道对称守恒原则的。辛三烯的由六个$2p$电子组成的π分子轨道如图Ⅱ-5所示。

在热作用下，是基态的分子轨道参与反应，HOMO应是ψ_3，两端必须对旋才能环合成键，所以对旋是对称允许的，而顺旋是对称禁阻的。在光作用下，是激发态的分子轨道参与反应，HOMO应是ψ_4，必须是顺旋才能环合成键，所以顺旋是对称允许的，而对旋是对称禁阻的。在多π电子体系中，就存在着丁二烯和己二烯两种不同的类型。由于前者和后者相差两个π电子，所以前者叫做$4n$类型，后者叫做$4n+2$类型（$n=1$，2，3，…）。它们电环化反应的规律可归纳如表Ⅱ-1。

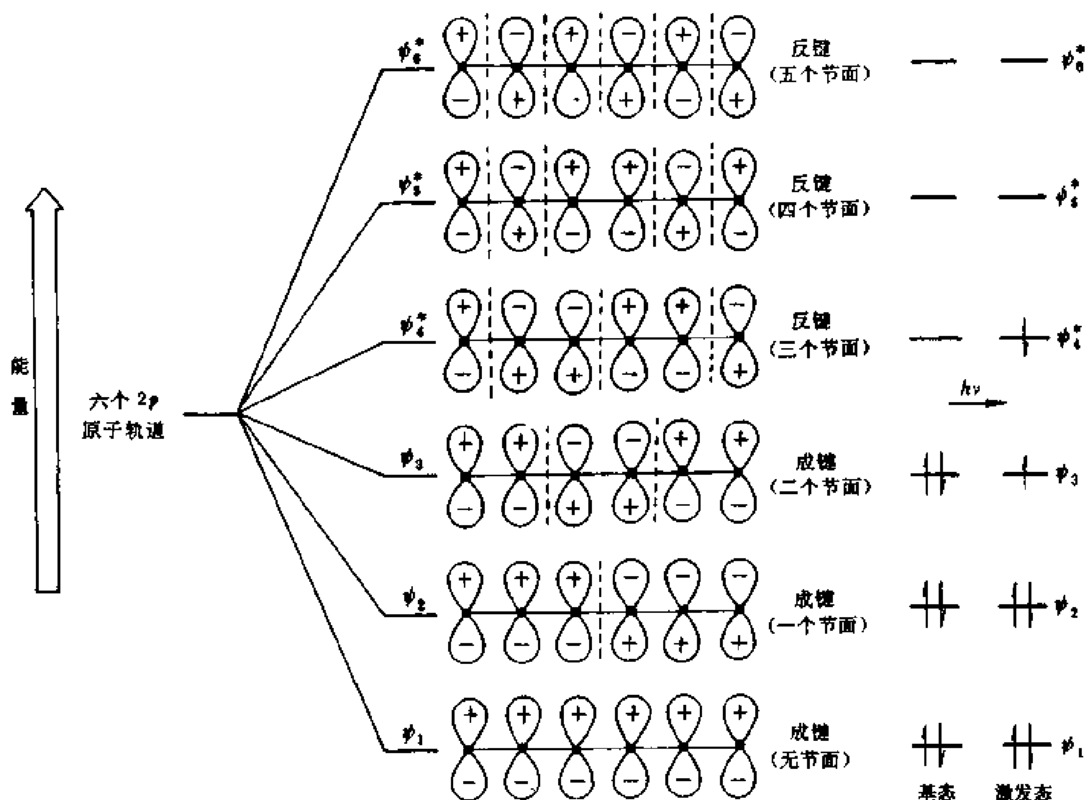


图 Ⅱ-5　共轭三烯的 π 分子轨道

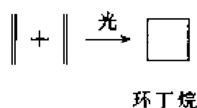
表 Ⅱ-1　电环化反应规律

反应物 π 电子数	旋转方式	热作用	光作用
$4n$	顺　旋 对　旋	允　许 禁　阻	禁　阻 允　许
$4n+2$	对　旋 顺　旋	允　许 禁　阻	禁　阻 允　许

Ⅱ.3　环加成反应

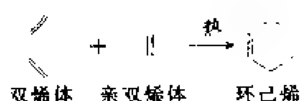
和单分子的电环化反应不同，环加成反应是在两个不同分子间进行加成的协同反应。按参加反应的两个不同分子的 π 电子数可分为两类，即［2+2］环加成和［4+2］环加成。现分别加以讨论。

乙烯二聚生成环丁烷是最简单的［2+2］环加成反应。它只有在光照下反应才能顺利进行。



环丁烷

双烯合成则是［4+2］环加成反应。



和电环化反应相似，电加成反应也有以下特点：

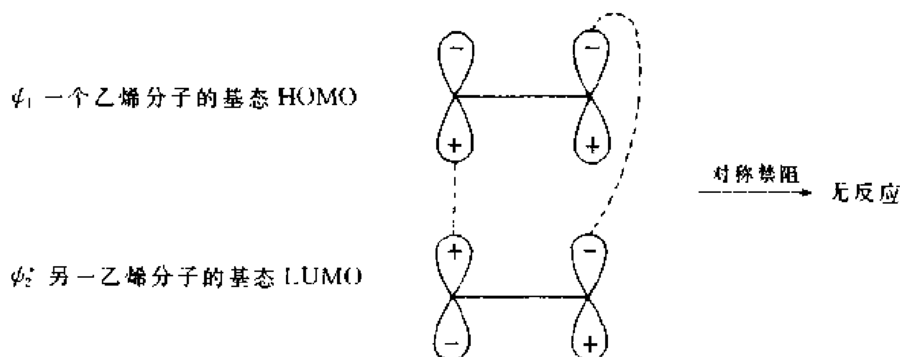
(A) σ键和π键的相互转变；

(B) 只须经过光或热的作用，即可引发反应的进行；

(C) 它们不是离子型或自由基型反应历程，而是通过一个环状的过渡态后键的断裂和生成同时完成的协同反应；

(D) 反应遵守分子轨道对称守恒原则，因此反应具有高度的立体化学专一性。

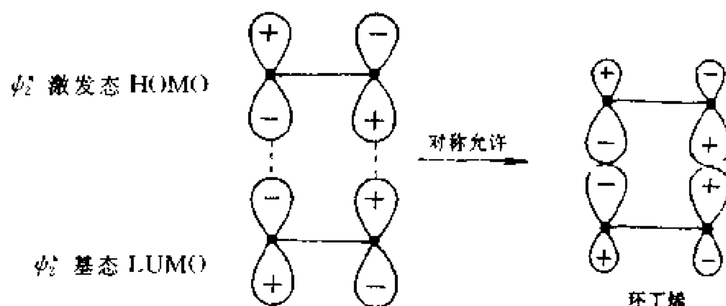
(1) [2+2] 环加成　两分子乙烯生成环丁烷的反应中，两个π键都应转变为σ键，同时又生成两个新的σ键。热作用下的反应仍是基态的反应。基态时乙烯的HOMO，由于它已为两个π电子所占有，它只能和另一分子的LUMO相互作用。因此乙烯的两个前沿轨道HOMO和LUMO的性质决定着反应的能否进行。乙烯基态时的分子轨道如图Ⅱ-6所示。



图Ⅱ-6　基态下乙烯的分子轨道和热作用下的对称禁阻

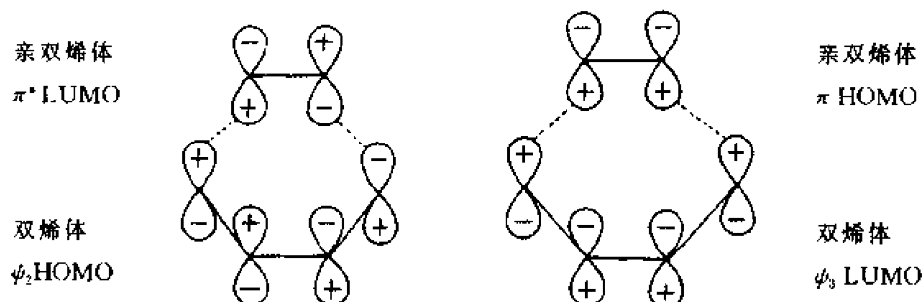
由图Ⅱ-6可以看出，两个轨道位相不同，在对称守恒的情况下，它们之间不能交盖成键。因此在热作用下，乙烯的二聚是对称禁阻的，不可能通过周环反应的途径而得环丁烷。

如果反应在光的作用下进行，乙烯的一个电子将被激发到ψ_2^*轨道上，ψ_2^*轨道就是一个激发态乙烯分子的HOMO。它将和另一个基态乙烯分子的LUMO作用。这两个轨道的对称性是可以相互配合的，即位相相同部分可以交盖成键。因此反应是对称允许的。如图Ⅱ-7所示。



图Ⅱ-7　光激发下两分子乙烯的环加成

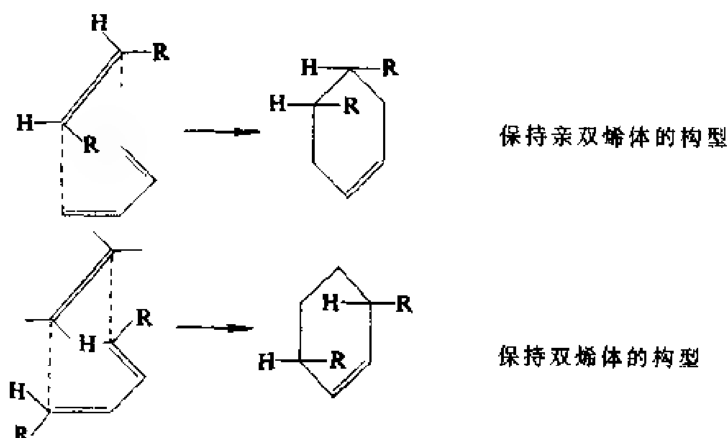
(2) [4+2] 环加成　双烯合成是 [4+2] 环加成。已知双烯合成是稍加温热即可以顺利进行的反应，实验说明它们是对称允许的。从理论上分析，在热作用下，双烯烃和烯烃都可以利用基态下的 HOMO 和另一分子的 LUMO 进行反应，如图Ⅰ-8 所示。



图Ⅰ-8　双烯合成（热作用下的对称允许）

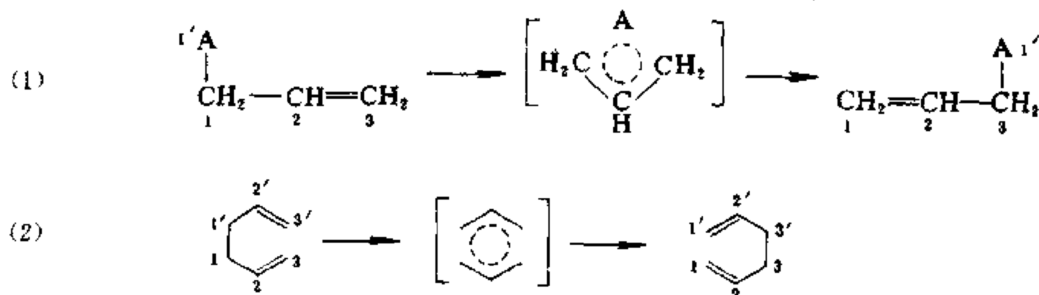
如果在光作用下，双烯烃和烯烃的前沿轨道的性质就不同，不能在对称守恒原则下交盖成键，所以是对称禁阻的。

在[4+2]环加成反应中，对亲双烯体来讲，反应结果都是顺式加成，所以可以保持原来的构型，同样，双烯烃一般也保持了原来的构型，如下式所示。



Ⅰ.4　σ 键迁移反应

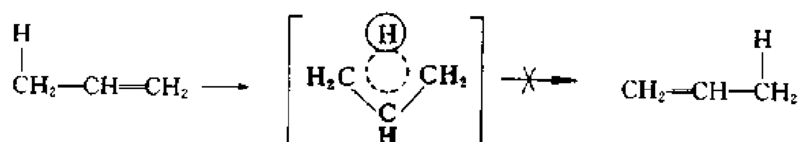
一个以 σ 键与共轭体系的一端（一般是在烯丙基位）相连的原子或基团，在反应后迁移到体系的另一端，这个反应叫做 σ 键迁移反应，也叫做 σ 重排反应。例如：



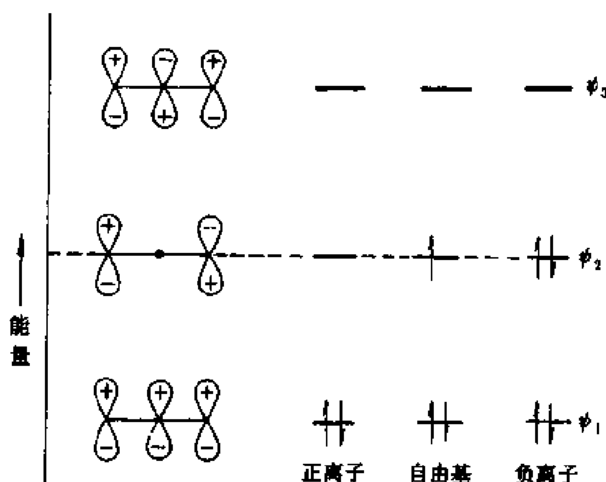
在以上例子中，可以看作是迁移的原子或基团带着 σ 键从一端到另一端的，同时也发生了 π 键位置的改变，因而迁移后 σ 键所连接的另一端原子，仍然是在一个烯丙基碳原子的位置上。

为了说明反应中 σ 键迁移的位置，通常把共轭体系的碳原子和迁移的原子或基团都加以标号，如（1）式和（2）式所示。（1）式叫做［1,3］迁移，（2）式叫做［3,3］迁移。这些数字是表示迁移后 σ 键所连接两个原子的标号①。

σ 键迁移反应既是通过环状过渡态进行的周环反应，也应符合分子轨道对称守恒原则。可以用 σ［1,3］氢迁移和 σ［1,5］氢迁移的对比来加以说明。

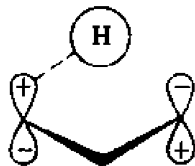


上式是个 σ［1，3］氢迁移，它的过渡态可以按氢原子的 s 轨道与烯丙基的分子轨道能否相互作用来加以处理。烯丙基的 π 分子轨道图形如图Ⅱ-9所示。



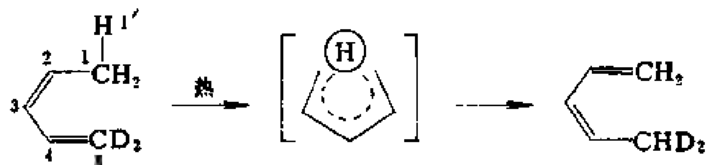
图Ⅱ-9 烯丙基的 π 分子轨道

如果发生 σ 键迁移，氢作为氢原子离异，则余下部分可以按烯丙基自由基的分子轨道来处理，即基态时，ψ_1 有一对电子，ψ_2 有一个电子。ψ_2 应为基态时的HOMO。由于 ψ_2 两端 p 轨道的位相不同，因此在同面的情况下，氢原子的 s 轨道不能同不同位相的两个 p 轨道交盖成键。



① （1）式和（2）式分别代表了常见的两类 σ 键迁移反应，即前者为［1,j］迁移反应之一，后者为［i,j］迁移反应之一。i 代表与新 σ 键相连的迁移基团原子的标号。j 代表与新 σ 键相连的共轭体系终端原子的标号。

因此在热作用下，这个反应是对称禁阻的。实际上没有发现任何 σ[1,3] 氢迁移反应的存在。而 σ [1,5] 氢迁移则是早就有发现的，例如：



这个 σ [1,5] 氢迁移反应所以是对称允许的，可以从戊二烯的 π 分子轨道图形来加以说明（见图 Ⅱ-10）。

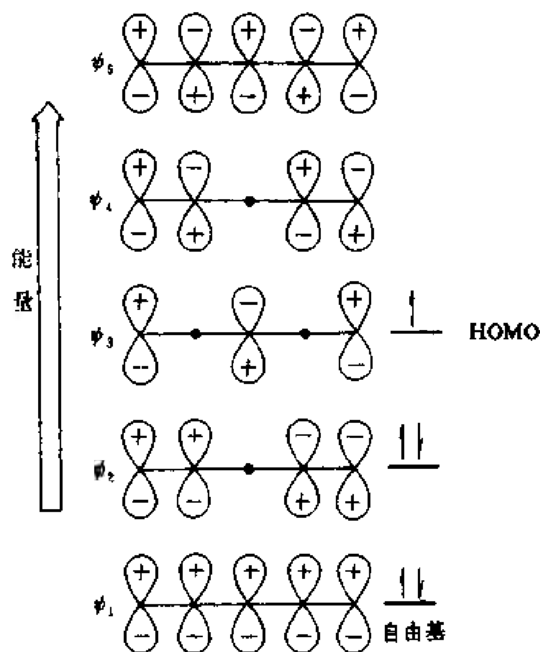
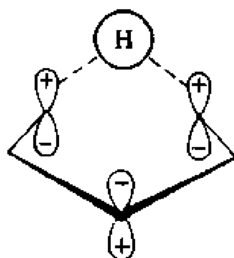


图 Ⅱ-10 戊二烯的 π 分子轨道

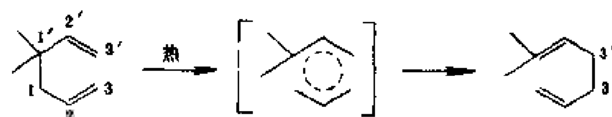
过渡态时可以用氢原子的 s 轨道和戊二烯自由基的分子轨道相互作用来加以处理。ψ_3 应是基态时的 HOMO，这个轨道的两端 p 轨道的位相相同，因此可以和氢原子的 s 轨道交盖成键。



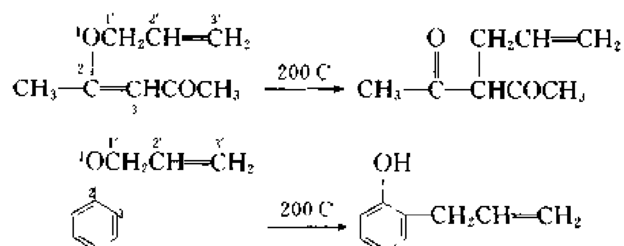
所以 σ [1,5] 氢迁移反应在热作用下是容易进行的，因为是对称允许的。

如果迁移基团不是氢原子而是含有碳原子的多原子基团，那么在 σ 键的断裂和新 σ 键生成时，有可能发生迁移基团构型的变化，产物的立体化学就更为复杂一些。

σ [3,3] 迁移也是常见的σ键迁移反应，例如科普重排和克来森重排。科普重排就是1,5二烯烃及其衍生物在加热下，通过σ [3,3] 迁移而发生异构化的反应。例如：



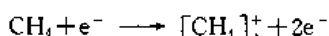
克来森重排则是烯醇或酚的烯丙基醚在加热下即通过σ [3,3] 迁移而重排的反应。例如：



选读材料Ⅲ　质　　谱

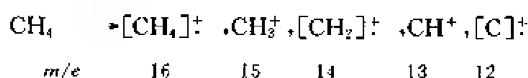
Ⅲ.1　质谱和质谱仪

一个有机化合物样品在加热气化状态遭受到高能量（约 70eV）的电子流轰击时，有机化合物分子就可被轰击出一个价电子而成一个正离子。例如：



$$CH_4 + e^- \longrightarrow [CH_4]^{+\cdot} + 2e^-$$

$[CH_4]^{+\cdot}$ 式中，符号＋表示具有净的正电荷，符号·表示具有奇数电子，所以$[CH_4]^{+\cdot}$ 也叫做自由基正离子。又由于它是带正电的分子，所以又叫做分子离子。这个分子离子在电子流轰击中，往往可进一步碎裂而生成一系列的正离子。例如，甲烷就有可能生成如下的一系列正离子。



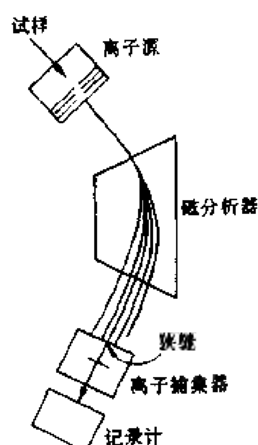
$$CH_4 \longrightarrow [CH_4]^{+\cdot},\ CH_3^+,\ [CH_2]^{+\cdot},\ CH^+,\ [C]^{+\cdot}$$

$$m/e \quad 16 \quad 15 \quad 14 \quad 13 \quad 12$$

这些正离子的净电荷都是一，所以它们的质量和净电荷的比 m/e（简称为质荷比）分别为 16，15，14，13 和 12，如上式所示。可以看出，在上式中凡具有偶数氢原子（以及无氢原子）的都是自由基正离子，具有奇数氢原子的才是一般的正离子。对于碳原子数较多的有机化合物来说，分子断裂过程得到的碎片中，除各种正离子外，还可能有各种中性分子、自由基和负离子等。

由于气化的有机化合物样品经上述离子化后所得的各正离子的质荷比 m/e 是不同的，可以设计一种仪器，使这些离子在经过一磁场后，由于质荷比的不同而相互分离，并按不同离子出现的先后，设法“记录”它们的相对数量，这种仪器就叫做质谱仪。由质谱仪获得的各种不同正离子的品种和相对数量的记录数据叫做质谱。在质谱图中，一般以质荷比 m/e 作为横坐标，以记录各不同正离子峰出现的位置；以“相对强度”作为纵坐标，以记录各离子峰的高度，高度实际代表各正离子的相对数量，所以叫做相对强度。和其他波谱（如红外、紫外和核磁共振）不同的是，生成质谱的过程中并不涉及光的吸收。所以称质谱为谱，只是因为质谱的形式与其他几个谱的形式相似而已。质谱通过谱中的各种离子峰提供了组成这个有机化合物样品的各种碎片的信息。依据这些信息和有关化学分析数据以及其他各种波谱分析资料，有机化学家可以综合推断这个有机化合物的结构，因此质谱分析，特别是和色谱联机使用的“色质联用”已成为测定有机化合物结构的一个重要手段。

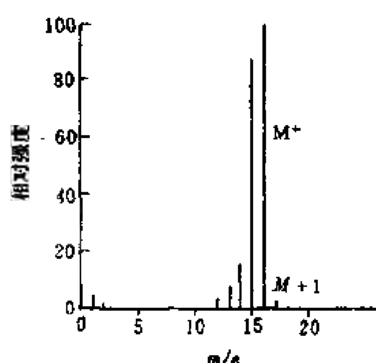
在质谱仪中，待测定的经加热气化的有机化合物分子在高真空下进入离子化室，被高能量电子流轰击成为各种碎片，其中不同质荷比的各种正离子，经很大电位差的电场加速后，高速通过一具有可变磁场的磁分离器，这时由于质量和所带电荷的不同，各正离子束在前进时发生不同程度的偏转，较轻的正离子偏转程度比较重的正离子更大。如改变加速电位或降低磁场强度都可以改变正离子偏转的弯曲轨道。此行进轨道的曲率半径由各正离子的质荷比所决定，这样使各正离子可分别聚焦通过一个狭缝而进入离子捕集器，然后加以放大和记录，即得质谱图。



图Ⅱ-1 质谱仪示意图

Ⅱ.2 分子离子峰、基础峰、天然丰度、同位素离子峰

图Ⅱ-2 为甲烷的质谱。图中 M^+ 为样品失去一个价电子后的正离子峰。这个正离子也就是分子离子，在此即为 $[CH_4]^{+\cdot}$ ，它的质荷比也就是该分子的质量。在质谱图中，一般选强度最大的峰（称为基础峰）为标准，定其相对强度为 100。其他各峰的高度相应地代表各正离子存在的相对数量。某些有机化合物样品的分子离子峰极不稳定，极易进一步分散成各种碎片，可在质谱图中表现为分子离子峰的强度极小或不存在。



m/e	相对强度
1	3.4
2	0.2
12	2.8
13	8.0
14	16.0
15	86.0
16	100.0
17	1.11

图Ⅱ-2 甲烷的质谱

在甲烷质谱图中还可以看到 M^+ 峰旁有个 $M+1$ 小峰，这是 $[CH_4]^{+\cdot}$ 的同位素离子峰，是 ^{13}C 同位素的存在而引起的。自然界中各种元素同位素存在的比例是一定的，即同位素的天然丰度是一定的。表Ⅱ-1 列出一些常见元素的天然丰度。

表 Ⅲ-1　普通同位素的天然丰度

元　　素	丰度/%							
氢	99.985	^{1}H	0.015	^{2}H				
碳	98.893	^{12}C	1.107	^{13}C				
氮	99.634	^{14}N	0.366	^{15}N				
氧	99.759	^{16}O	0.037	^{17}O	0.204	^{18}O		
硫	95.0	^{32}S	0.76	^{33}S	4.22	^{34}S	0.014	^{36}S
氟	100	^{19}F						
氯	75.53	^{35}Cl	24.47	^{37}Cl				
溴	50.54	^{79}Br	49.46	^{81}Br				
碘	100	^{127}I						

由表可见，^{13}C 的天然丰度只为 1.107%，所以 $M+1$ 峰的强度要比 M 峰小得多（由于^{2}H 的天然丰度很小，其同位素峰一般不易在分辨率不高的质谱仪中显示，故可略而不计）。有机氯化合物和有机溴化合物各有较重的同位素^{37}Cl 和^{81}Br，且它们的天然丰度也较高（$^{37}Cl=24.47\%$，$^{81}Br=49.46\%$），因此在有机氯化合物和有机溴化合物的质谱图中，在 $M+2$ 处也可以出现和 M 的丰度相比拟的较强离子峰，这可为鉴定分子中氯和溴的存在提供了有力的证据。如图 Ⅲ-3 为溴丙烷的质谱，由图中可见，$m/e=122$ 及 $m/e=124$ 两峰各为 $C_3H_7{}^{79}Br^{+\cdot}$ 和 $C_3H_7{}^{81}Br^{+\cdot}$ 离子峰，标准峰为 $C_3H_7^+$（$m/e=43$）。

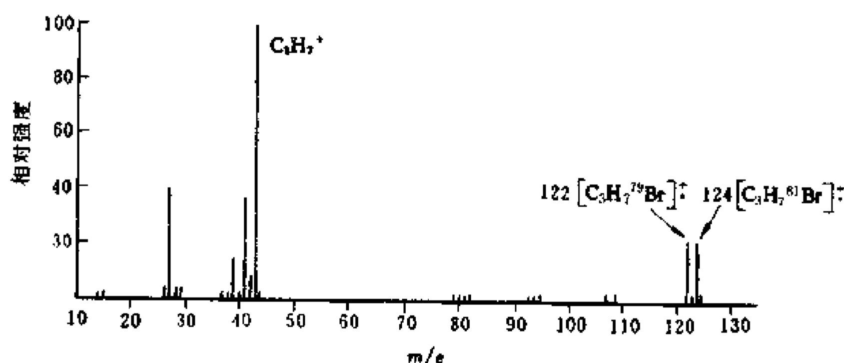
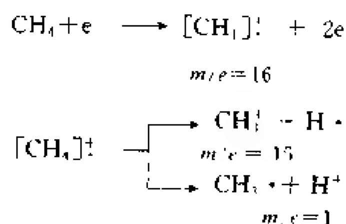


图 Ⅲ-3　1-溴丙烷的质谱

Ⅲ.3　分子离子的碎裂

质谱仪离子化室所使用的电压一般为 50～70eV，远超过有机化合物的键能，因此分子离子又可以进一步碎裂。由甲烷的质谱图中可以看到 m/e 分别为 17（$M+1$）、16（M^+）、15，14、13、12，2 及 1 等谱线，这些谱线都代表相应的碎片离子，它们的生成可如下式所示：

$$CH_4+e \longrightarrow [CH_4]^{+\cdot} + 2e$$
$$m/e=16$$



少量 $[CH_4]^{+}$ 还可碎裂为 $CH_2\cdot$ 和 $[H_2]^{+}$ 而显示出 m/e 为 2 的弱峰。

$$[CH_4]^{+} \longrightarrow CH_2\cdot + \underset{m/e=2}{[H_2]^{+}}$$

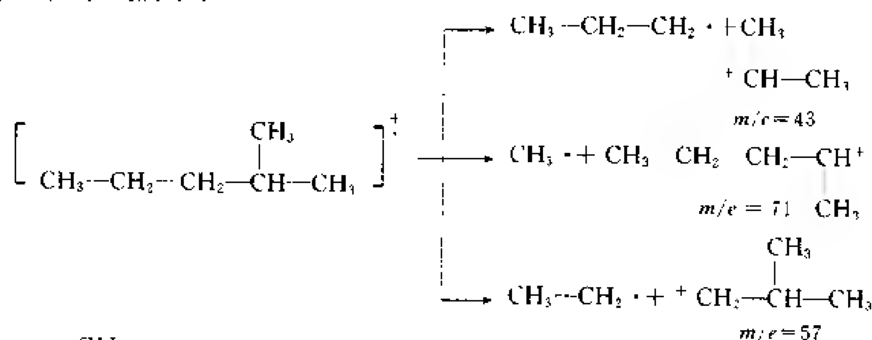
CH_3^+ 又可进一步碎裂：

$$CH_3^+ \longrightarrow \underset{m/e=14}{[CH_2]^{+}} + H\cdot$$

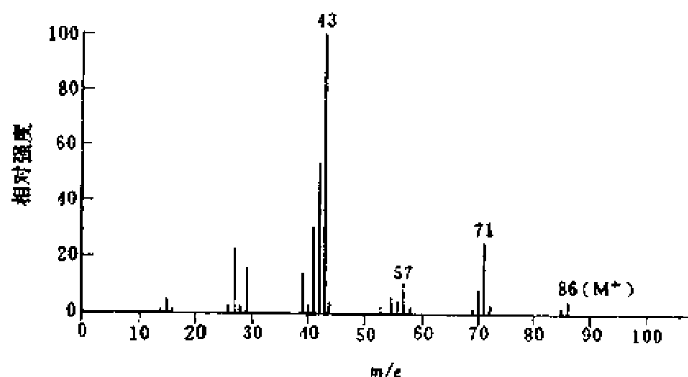
$$[CH_2]^{+} \longrightarrow \underset{m/e=13}{CH^+} + H\cdot$$

$$CH^+ \longrightarrow \underset{m/e=12}{[C]^{+}} + H\cdot$$

可以想象，当碳原子数多的有机化合物分子发生碎裂时，其情况将更为复杂。例如，2-甲基戊烷在离子化室首先生成分子离子 $\left[CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3\right]^{+}$，然后大部分又进一步碎裂为比较稳定的正离子，如下式所示：



其中，由于 $CH_3—C(CH_3)—\overset{+}{C}H_2$ 较难生成，因此 $m/e=57$ 的正离子峰的相对强度较弱，而 $m/e=43$ 和 71 的峰都较强，$m/e=43$ 被定为标准峰。自由基碎片则都不能显示在质谱图中。见图Ⅱ-4。



图Ⅱ-4　2-甲基戊烷的质谱

许多有机分子的碎裂情况更为复杂。有些分子离子极不稳定，因而在质谱图中不出现分子离子峰（如许多醇类）。有些分子离子峰还常碎裂出中性碎片（如 H_2O、$CH_2=CH_2$ 等）。醛类的分子离子峰就常常碎裂出中性分子如 $CH_2=CH_2$、$CH_3—CH=CH_2$ 等。这些分子的分子离子峰

当然不会是最强的峰。

Ⅲ.4 质谱的应用

由质谱图可以得到一个待测化合物的结构信息，如从分子离子峰可以得知其相对分子质量，从各碎片离子峰可以推测分子离子的结构，即这些碎片是如何通过断裂演变而成的。但实际情况往往很复杂，例如分子离子峰往往很弱，甚至不存在；分子离子峰或各种碎片的进一步碎裂有很多变化，很难全面包括在简单的规律之中。因此，质谱图的信息还必须和化学分析的结果（元素分析、官能团分析等）及各种物理性质（包括相对分子质量测定和紫外、红外、核磁共振等波谱分析的有关资料）结合起来进行全面的考虑和判断，才能得知正确的分子结构。

表Ⅲ-2 各类型化合物的碎片线索

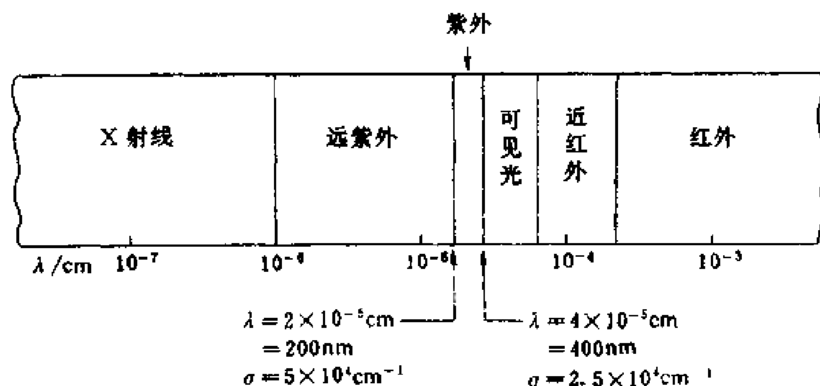
m/e	碎片离子峰	化合物类型
30	NO^+	硝基化合物
30	$CH—\overset{+}{N}H_2$	伯胺
31	$CH_2=\overset{+}{O}H$	醇，醚
33	HS^+	硫醇
39	$C_3H_3^+$	苯环、多环、稠环化合物，杂环化合物
43	CH_3CO^+	乙酰基化合物
44	$C_2H_6N^+$	胺类
45	$CH_3CH=\overset{+}{O}H$	醇类
45	$CH_3—\overset{+}{O}=CH_2$	甲基醚
45	$COOH^+$	羧酸
45	CHS^+	硫醇，硫化物
46	CH_2S^+	硫醇，硫化物
51	$C_4H_3^+$	苯环、多环、稠环化合物
58	$\left(CH_2=\underset{}{\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}}—CH_3\right)^+$	酮
58	$(CH_3)_2\overset{+}{N}=CH_2$	胺
59	$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}—\overset{+}{O}H$	醇，醚
60	$\left(CH_2=\underset{\underset{OH}{\vert}}{C}—OH\right)^+$	羧酸
60	$CH_2=\overset{+}{O}—N=O$	亚硝酸酯
65	$C_5H_5^+$	苄基化合物
73	$C_4H_9O^+$	羧酸，酯，醇
77	$C_6H_5^+$	苯环、多环、稠环化合物
89	$C_7H_5^+$	杂环化合物
91	$C_7H_7^+$	苄基化合物
105	$C_6H_5CO^+$	苯甲酰化合物

这里介绍的质谱知识只是最基本的知识。为了能正确运用质谱这一手段来阐明分子结构，进一步了解和研究有关离子碎裂的规律，以及全面熟悉各类有机化合物的性能都是非常必要的。

有些在质谱分析中获得的经验规律，例如某一类型化合物在碎裂时常出现的碎片离子峰(见表Ⅱ-2)也可供推断分子结构时参考。

选读材料Ⅳ　紫外光谱

一定波长的电磁波代表一定的辐射能量。紫外光的波长较可见光为短，但较X射线为长。



图Ⅳ-1　电磁波的紫外光部分

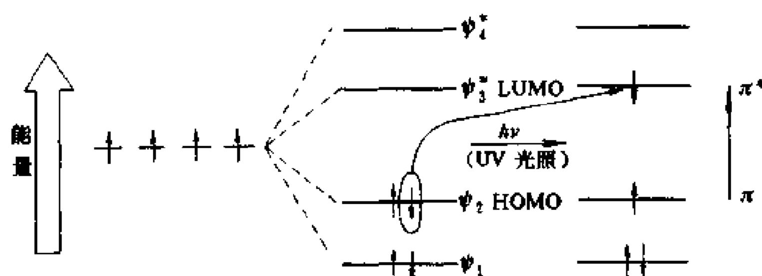
当紫外光部分的辐射通过一个有机化合物时，部分辐射可能被吸收。被吸收的能量相应于电子从一个分子轨道激发到另一个分子轨道上去所需要的能量。辐射能否被吸收或有多少被吸收，须视辐射的波长和化合物的结构而定。广义的紫外光，包括波长为100～200 nm 的远紫外光和波长为200～400nm 的近紫外光。由于空气中的氧可以吸收远紫外光，因此，如利用远紫外光作为测试手段，必须在真空中操作。所以以远紫外光测得的光谱又称为真空紫外光谱。在有机化合物结构测定中应用的紫外光谱一般是近紫外光谱。近紫外光容易使有机分子中的π电子，特别是共轭体系中的π电子激发而跃迁至较高能级的轨道中去，因此紫外光吸收光谱反映了分子在吸收紫外光时电子能级的变化。这些信息就有助于对有机分子共轭体系结构的了解。因此紫外光谱和红外光谱、核磁共振谱及质谱等波谱分析都是测定有机化合物结构的重要手段，但由于紫外光谱主要反映的是共轭体系或芳香体系的结构特征，有一定的局限性，所以应用范围不如其他三个谱广泛。

Ⅳ.1　$\pi\rightarrow\pi^*$电子跃迁　1,3-丁二烯的紫外光谱

可以用1,3-丁二烯为例来具体说明共轭体系中π电子能级跃迁以及一个化合物的紫外光谱图的表示方式。1,3-丁二烯分子有四个π分子轨道。在基态时，四个p电子分占两个低能量的成键分子轨道ψ_1和ψ_2。另两个较高能量的反键分子轨道ψ_3^*和ψ_4^*是未被占用的空轨道。当丁二烯受紫外光辐照时，某些特定频率或特定波长的光波为丁二烯分子所吸收，有一个π电子由ψ_2（是丁二烯四个分子轨道中的"最高已占分子轨道"，简称HOMO[1]）跃迁至ψ_3^*（是丁二烯分子轨

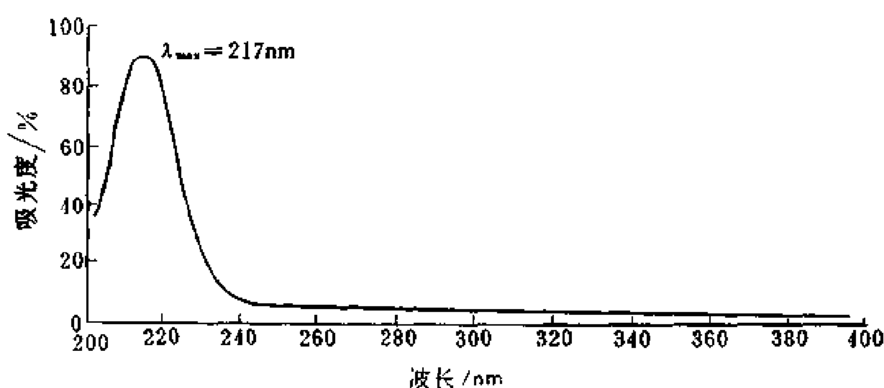
[1] 关于最高已占分子轨道HOMO及最低未占分子轨道LUMO的意义可参看选读材料Ⅰ.1.1。

道中的"最低未占分子轨道"，简称 LUMO[①]），丁二烯分子的这种 $\pi \to \pi^*$ 跃迁，需要吸收波长为 217nm 的紫外光。



图Ⅳ-2 紫外光下，1,3-丁二烯的一个 π 电子由成键轨道 ψ_2 跃迁至反键轨道 ψ_3^*

当一个试样连续地受不同波长的紫外光辐照时，有些波长的光波被吸收，而有些波长的光波吸收很少或不被吸收，这样就可以在仪器的记录仪上得到这个样品的紫外吸收光谱或简称紫外光谱。图Ⅳ-3 即为 1,3-丁二烯的紫外光谱。



图Ⅳ-3 1,3-丁二烯紫外光谱

由图Ⅳ-3 中可以看出，绘制紫外光谱时，以光波的波长 λ(单位为 nm)作横坐标，以吸光度 A 作纵坐标。在特定波长下的吸光度 A 可表示为：

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

式中，I_0 为入射光强度；I 为透射光强度。

吸光度的大小取决于化合物电子跃迁数量，也即是与化合物的重键和共轭体系的结构、试样的浓度和盛装试样的样品池的厚度(体现了能吸收紫外光的分子数目的多寡)都密切相关。因此紫外光谱图中也常常以摩尔吸光系数 ε 代替吸光度来表示被吸收的光能量。ε 在较老的文献资料中又叫做摩尔消光系数，它定义为：

$$\varepsilon = \frac{A}{c \times l}$$

式中，c 为试样溶液的物质的量浓度，以 mol/L(摩尔/升)为单位；l 为样品池的长度，也即代表了

试样溶液层的厚度，以 cm（厘米）为单位；A 即为实测的吸光度。显然，以 ε 代替吸光度的表示方法也有它的合理性。由于摩尔吸光系数体现了试样中化合物的电子结构的特征，它已成为这个化合物的物理常数之一。一般共轭二烯烃的 ε 值在 10 000～25 000 之间。例如 2,5-二甲基-2,4-己二烯在甲醇溶液中最大吸收波长（242.5 nm）时的摩尔吸光系数 ε 为 13 100，化学文献上可记录为：

$$\text{2,5-二甲基-2,4-己二烯，}\quad \lambda_{max}^{甲醇} 242.5\ \text{nm}(\varepsilon = 13\ 100)$$

由于 ε 的数值较大，所以也常以 $\lg \varepsilon$ 代替 ε 作为紫外光谱图的纵坐标。

和红外光谱表示方式不同的是，紫外光谱的峰顶表示最大吸光度，底线表示吸光度为零；而红外光谱的顶为零吸收，曲线的“谷”代表吸收的程度，两者正好相反。此外，红外光谱和核磁共振谱往往呈现许多吸收谱线，而紫外光谱则比较简单，有时只出现一个峰。紫外光谱的峰往往有一定的宽度，应该注意的是这个峰顶位置的波长，即为最大吸收波长 λ_{max}。

紫外吸收峰所以都有一定的宽度而不只限于一条线，是因为分子无论在基态或激发态都各具有不同的振动能和转动能等。跃迁电子的基态能级（E''）并不完全相同，因此 $\Delta E(\Delta E = E' - E'')$ 也不是单一值，而是很多不同的值形成一组能量相近的能级，在波谱中即表现为有一定宽度的峰。

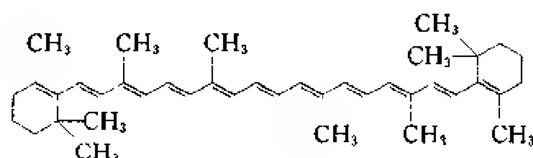
Ⅳ.2 其他不饱和烃和共轭多烯烃的紫外光谱

1,3-丁二烯的 HOMO 和 LUMO 的能量差距是比较小的，这是共轭双键的结构所决定的。如果是隔离双键的二烯烃，这个能量差距就要大得多，实验显示它的紫外吸收光谱与一般烯烃相似，即需要能量较高即波长较短的紫外光才能激发 π 电子达到 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。它们的 λ_{max} 一般都在 200 nm 以下。例如，乙烯的 $\lambda_{max} = 171$ nm，而 1,4-戊二烯的 $\lambda_{max} = 178$ nm（见表Ⅳ-1）。

表Ⅳ-1 若干不饱和烃的最大吸收波长

化合物	构造式	λ_{max}/nm	ε_{max}
乙烯	$CH_2{=}CH_2$	171	15 530
反-3-己烯	$CH_3CH_2(H)C{=}C(H)CH_2CH_3$（反式）	184	10 000
环己烯	（环己烯结构式）	182	7 600
1-辛烯	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2$	177	12 600
1-辛炔	$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH$	185	2 000
1,3-丁二烯	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	217	21 000
顺-1,3-戊二烯	$CH_3(H)C{=}C(H)CH{=}CH_2$（顺式）	223	22 600
反-1,3-戊二烯	$CH_3(H)C{=}C(H)CH{=}CH_2$（反式）	223.5	23 000
1-丁烯-3-炔	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$	228	7 800
1,4-戊二烯	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	178	17 000
1,3-环己二烯	（1,3-环己二烯结构式）	256	8 000

和共轭二烯烃比较，共轭三烯烃的紫外吸收光的波长可以更长些，这是因为它们的HOMO和LUMO的能量差距更小了，即$\pi\to\pi^*$跃迁更为容易。可以得出这样的规律，即一个化合物分子中含的共轭双键的数量越多，则相应的紫外吸收光的波长越长。含八个和八个以上双键的多烯烃的吸收光，其波长已在可见光范围以内。例如β-胡萝卜素(存在于胡萝卜或其他绿色植物中，在人体肝脏中可被酶分解为维生素A)，其结构式为：



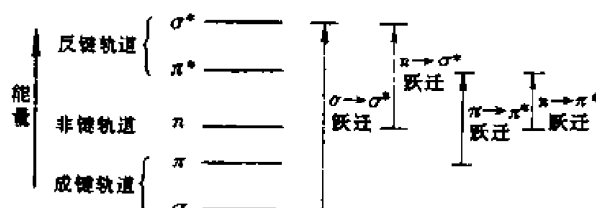
可以看出它是个具有11个共轭双键的分子，它的$\lambda_{max}=497$ nm，已在可见光范围之内。由于被吸收的497 nm的光为蓝绿色，所以人们看到的β-胡萝卜素颜色是蓝绿色的补色——橙红色。一些共轭多烯烃的λ_{max}和ε可见表Ⅳ-2。

表Ⅳ-2　一些共轭多烯烃的最大吸收波长和摩尔吸光系数

n	H—(CH═CH)$_n$—H		C$_6$H$_5$—(CH═CH)$_n$—C$_6$H$_5$	
	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε
1			306	24 400
2	217	21 000	334	40 000
3	268	34 000	358	75 000
4	304	64 000	384	86 000
5	334	121 000	403	94 000
6	364	138 000	420	114 000

Ⅳ.3　$n\to\pi^*$电子跃迁

一个化合物分子内可能兼有σ键和π键，在基态时，成键电子分别处在σ成键轨道或π成键轨道上。此外，在氧、氮、硫、卤素等原子上的未共用电子，它们并未成键而是处于n非键轨道上，所以也称它们为非键电子或n电子。n电子受原子核束缚力也较小。这些电子的电子能级和电子跃迁可用图Ⅳ-4来表示。

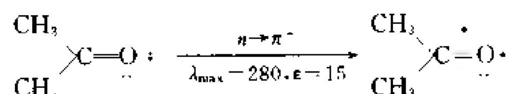


图Ⅳ-4　电子能级与电子跃迁

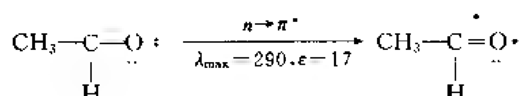
如图Ⅳ-4所示，虽然有σ电子、π电子和n电子三种类型的电子跃迁，但有些跃迁需要激发能量大(相应的波长要短)，而一般使用的紫外分光光度计波长范围都在200 nm以上，所以只能

观察到 $\pi\to\pi^*$ 和 $n\to\pi^*$ 吸收带。一般在波长短的一端可观察到强吸收($\pi\to\pi^*$)，而在波长长的一端有时可以观察到弱吸收($n\to\pi^*$)。在共轭多烯烃中，则只有 $\pi\to\pi^*$ 的强吸收。

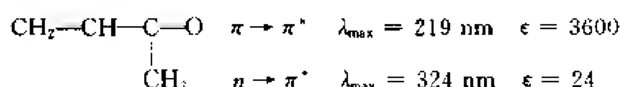
可以用羰基化合物为例来说明 $n\to\pi^*$ 电子跃迁。例如，丙酮可以在 280 nm 处有一宽的但是弱的吸收带。



又如乙醛：

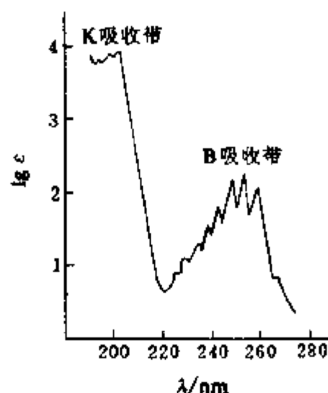


如果是羰基和碳碳双键共轭的化合物，例如甲基乙烯基甲酮，则可以兼示 $\pi\to\pi^*$ 和 $n\to\pi^*$ 两个吸收带，前者的吸收光波短且摩尔吸光系数大。



Ⅳ.4　芳香族化合物的紫外光谱

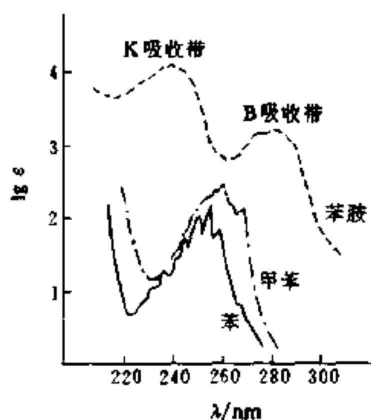
芳香族化合物的紫外光谱图往往从紫外部分到可见光部分都呈现具有特征的吸收带，例如苯的紫外光谱如图Ⅳ-5 所示。



图Ⅳ-5　苯的紫外光谱

从图中可以看出有两个吸收带，波长短而吸收强的称为 K 吸收带，波长长而吸收弱的称为 B 吸收带。这些吸收带都是由 $\pi\to\pi^*$ 跃迁而产生的。B 吸收带是苯或连有电子相互作用小的取代基的苯衍生物(如烷基苯)的特征吸收。但当苯环与含有 n 电子或 π 电子的取代基共轭时，K 吸收带及 B 吸收带都可以向长波方向移动，摩尔吸光系数也增大(见图Ⅳ-6)。特别是 K 吸收带受影响更为显著，显然这里就有 $n\to\pi^*$ 电子跃迁的影响。

紫外光谱既然是某种特定价电子(主要是 π 电子)跃迁的吸收光谱，因此两个不同化合物，如



图Ⅳ-6　一取代苯的紫外光谱

果它们都具有引起紫外光谱的同样结构单元，则它们的紫外光谱图就会非常相似。这一方面显示紫外光谱可以方便地提供分子中特殊结构的信息，但另一方面也由于它提供信息的相当专一性，限制了它普遍适用的价值。对于有机化合物结构测定来说，与红外光谱、核磁共振谱和质谱等波谱方法比较，紫外光谱的波谱分析就使用得较少，所以本书也只简要介绍一些基础知识。但应注意，它仍不失为有机物分析鉴定中的有力工具之一。

中英名称对照

一　划

乙二醇　ethylene glycol
乙炔　acetylene
乙烯　ethylene
乙烯基化反应　vinylation
乙烯酮　ketene
乙酰乙酸乙酯　ethyl acetoacetate
乙酰化剂　acetylating agent
乙酸　acetic acid
乙醛　acetaldehyde
乙醚　diethyl(或 ethyl)ether
乙醇　ethyl alcohol

二　划

二甲亚砜　dimethyl sulfoxide
二甲苯　xylene
二茂铁　ferrocene
二氧六环　dioxane
二烯烃　diene
2,4-二硝基苯肼　2,4-dinitro phenyl hydrazine
二噁烷　dioxane
二糖　disaccharide
十氢化萘　decaline
1,3-丁二烯　1,3-butadiene
β-二羰基化合物　β-dicarbonyl compound

三　划

三苯甲烷　triphenylmethane
三苯甲醇　triphenylcarbinol
三硝基甲苯　trinitrotoluene
三氯甲烷　trichloromethane
己二胺　hexamethylene-diamine
己二酸　adipic acid
马尔科夫尼科夫规则　Markovnikov's rule

四　划

双分子消除反应(E2)　bimolecular elimination reaction
双分子亲核取代反应(S_N2)　bimolecular nucleophilic substitution
乌洛托品　urotropine
双环化合物　bicyclic compound
双烯合成　diene synthesis
六氢吡啶(哌啶)　piperidine
开链族化合物　open chain compound
分子轨道理论　molecular orbital theory
手性　chirality
手性分子　chiral molecule
手性碳原子　chiral carbon atom
不对称碳原子　asymmetric carbon atom
不饱和醇　unsaturated alcohol
不饱和羧酸　unsaturated carboxylic acid
天然气　natural gas
天然橡胶　natural rubber
天然丰度　natural abundance
互变异构现象　tautomerism
内消旋体　mesomer
内盐　inner salt
内酰胺　lactam
内酯　lactone
反式　trans form
反应历程　reaction mechanism
反应热　heat of reaction
反芳香性　antiaromaticity
反键轨道　antibonding orbital
化学位移　chemical shift
水杨酸　salicylic acid
比旋光度　specific rotatory power
引发剂　initiator

瓦尔登反转 Walden inversion
分子离子 molecular ion

五　划

四甲基硅烷 tetramethylsilane
四氢呋喃 tetrahydrofuran
甲苯 toluene
甲苯胺 toluidine
甲苯酚 cresol
甲基化剂 methylating agent
甲基吡啶 picoline
甲基酮 methyl ketone
甲酰基 formyl group
甲酸 formic acid
甲醛 formaldehyde
丙二酸二乙酯 diethylmalonate
丙烯酸 acrylic acid
丙酮 acetone
甘油 glycerin
对映体 enantiomorph(enantiomer)
对称中心 symcenter
对称面 symmetry plane
对称因素 symmetry factor
对称轴 symmetrical axis
对苯二甲酸 *p*-phthalic acid
对旋 disrotatory
对称允许反应 symmetry allowed reactions
对称禁阻反应 symmetry forbidden reactions
石蜡 paraffin
1,2-加成 1,2-addition
1,4-加成 1,4-addition
加成反应 addition reaction
加成聚合 addition polymerization
右旋 dextro-
左旋 levo-(laevo-)
外消旋 racemize
外消旋体的拆分 resolution of racemate
电负性 electronegativity
电环化反应 electrocyclic reactions
电加成反应 cycloaddition reactions
半缩醛 hemi acetal
半缩酮 hemiketal
叶立德 ylid
叶绿素 chlorophyll
平伏键 equatorial bond
尼龙 nylon
卡宾 carbene
布赫雷尔反应 Bucherer reaction
生色(发色)基 chromophoric group (chromophore)
生物碱 alkaloid
节面 nodal plane
立体化学 stereochemistry
立体异构体 stereo isomer
鸟嘌呤 guanine
布伦斯特碱 Brønsted base
布伦斯特酸 Brønsted acid
目标分子 target molecule
卢卡斯试剂 Lucas reagent

六　划

异丙苯 cumene
异戊二烯 isoprene
异头物 anomer
异头碳 anomeric carbon
异构化反应 isomerization reaction
异腈 isonitrile
异裂 heterolytic cleavage
共价键 covalent bond
共振 resonance
共振杂化体 resonance hybrid
共振结构式 resonance structure
共振能 resonance energy
共振论 resonance theory
共轭二烯烃 conjugated diene
共轭双键 conjugated double bond
共轭体系 conjugated system
共轭效应 conjugative effect
共轭碱 conjugate base
共轭酸 conjugate acid

共聚反应	copolymerization
亚甲基	methylene
多元醇	polyalcohol
多卤代烃	polyhalogenated hydrocarbon
多肽	polypeptide
多环芳烃	polynuclear aromatics
多糖	polysaccharide
同分异构体	isomer
同分异构现象	isomerism
同系列	homologous series
同系物	homolog
有机化学	organic chemistry
有机化合物	organic compound
有机金属化合物	organometallic compound
有机过氧化物	organic peroxide
血红蛋白	haemoglobin
安息香酸	benzoic acid
杂化	hybridization
杂化轨道	hybrid orbital
杂原子	heteroatom
杂环化合物	heterocyclic compound
交叉式构象	staggered conformation
交叉歧化	cross dispropotionation
交叉羟醛缩合	cross alcol condensation
交酯	lactide
合成气	synthetic gas
合成橡胶	synthetic rubber
过氧化物效应	peroxide effect
过氧化二苯甲酰	dibenzoyl peroxide
过渡态	transition state
价键理论	valence bond theory
肉桂酸	cinnamic acid
次序规则	sequence rule
自由基	free radical
自由基正离子	radical cation
自旋裂分	spin-spin splitting
自旋偶合	spin-spin coupling
光气	phosgene
吸光度	absorbance
吸电子基	electron-attracting group
托伦斯试剂	Tollens'reagent
休克尔规则	Hückel rule
伍尔曼反应	Ullmann reaction
兴斯堡试验	Hinsberg test
齐齐巴宾反应	Chichibabin reaction
齐格勒-纳塔催化剂	Ziegler-Natta catalyst
夹心结构	sandwich structure
成键轨道	bonding orbital
红外光谱(IR)	infrared spectrum
纤维二糖	cellobiose
纤维素	cellulose
迈森海默络合物	Meisenheimer complex
协同反应	concerted reaction
麦克尔反应	Michael reaction

七 划

希夫碱	Schiff base
希曼反应	Schiemann reaction
吡喃糖	pyranose
α-呋喃甲醛	α-furfural
呋喃糖	furanose
卤代烃	halogenated hydrocarbon
卤仿	haloform
卤仿反应	haloform reaction
卤化反应	halogenation
系统命名法	systematic nomenclature
纽曼投影式	Newman projection
麦芽糖	maltose
还原糖	reducing sugar
还原胺化	reductive amination
尿素	urea
尿酸	uric acid
尿嘧啶	uracil
皂化	saponification
皂化值	saponification value
场效应	field effect
均裂	homolytic cleavage
肟	oxime
芳构化	aromatization
芳香族化合物	aromatic compound
芳香性	aromatic character

苄基	benzyl group
克莱森(酯)缩合反应	Claisen condensation reaction
克莱森重排	Claisen rearrangement
克莱门森还原	Clemmensen reduction
克诺文格尔缩合反应	Knoevenagel condensation reaction
狄尔斯-阿尔德反应	Diels-Alder reaction
孚兹反应	Wurtz reaction
孚兹-菲蒂希反应	Wurtz-Fittig reaction
坎尼扎罗反应	Cannizzaro reaction
低聚糖	oligosaccharide
伽特曼反应	Gattermann reaction
伽特曼-科赫反应	Gattermann-Koch reaction
沃尔夫-凯惜纳-黄鸣龙反应	Wolffe-Kishner-Huang minlon reaction
邻苯二甲酸	phthalic acid
位置异构体	positional isomers
助色基	auxochrome
阿恩特-艾斯特尔特反应	Arndt-Eistert reaction

八 划

环己烷	cyclohexane
环戊二烯	cyclopentadiene
环烷烃	cycloalkane
环氧乙烷(氧化乙烯)	ethylene oxide
环氧树脂	epoxy resin
环张力	cyclic strain
环加成反应	cycloaddition reaction
单分子消除反应(E1)	unimolecular elimination reaction
单分子亲核取代反应(S_N1)	unimolecular nucleophilic substitution
单体	monomer
单环芳烃	monocyclic aromatic hydrocarbon
单糖	monosaccharide
苯	benzene
苯乙烯	styrene
苯甲基化剂	benzylating agent
苯甲醚(茴香醚)	anisole
苯炔	benzyne
苯肼	phenylhydrazine
苯腙	phenylhydrazone
苯醌	benzoquinone
苦味酸	picric acid
季戊四醇	pentaerythritol
季铵盐	quaternary ammonium salt
季鏻盐	quaternary phosphonium salt
乳酸	lactic acid
变性	denaturation
变旋光现象	mutamerism
变旋光(作用)	mutarotation
定域	localization
部分氧化	partial oxidation
非手性碳原子	achiral carbon atom
非苯芳烃	nonbenzenoid hydrocarbon
非键轨道	nonbonding orbital
非对映体	diastereoisomer
甾族化合物	steroid
林德拉催化剂	Lindlar catalyst
直立键(a 键)	axial bond
直链淀粉	amylose
肽	peptide
罗森门德还原法	Rosenmund reduction
取代(反应)	substitution
炔烃	alkyne
果糖	fructose
官能团	functional group
官能团互换	functional group interconversion
歧化反应	disproportionation
构造异构体	constitutional isomer
构型	configuration
构象	conformation
构象异构体	confomational isomer (conformer)
表面活性剂	surface active agent
张力能	strain energy

欧芬脑尔氧化法	oppenauer oxidation
轮烯	annulene
周环反应	pericyclic reaction
质子磁共振(PMR)	proton magnetic resonance
质谱(MS)	mass spectra
质荷比(m/e)	mass-to-charge ratio
迪克曼(酯)缩合反应	Dieckmann condensation reaction

九 划

结构	structure
转化糖	invert sugar
重叠式	eclipsed form
重氮化反应	diazotization
重氮化合物	diazo compound
重氮盐	diazonium salt
胍	guanidine
胆甾烷	cholestane
胞嘧啶	cytosine
亲双烯体	dienophile
亲电加成	electrophilic addition
亲电试剂	electrophilic reagent
亲核加成	nucleophilic addition
亲核试剂	nucleophilic reagent
亲核取代反应	nucleophilic substitution reaction
氢化苯醌	hydroquinone
氢化热	heat of hydrogenation
氢键	hydrogen bond
氟里昂	freon
威廉森合成法	Williamson synthesis
活化能	activation energy
活性中间体	active intermediate
柠檬酸	citric acid
查依采夫规则	Saytzeff rule
奎宁	quinine
顺丁烯二酸酐(马来酸酐)	maleic anhydride
顺反异构现象	cis-*trans* isomer*ism*
顺式	cis-form
顺旋	conrotatory
σ 络合物	σ complex
π 络合物	π complex
哈沃斯式	Haworth projection
屏蔽作用	shielding
指纹区	fingerprint region
弯曲键	bent bond
前沿轨道理论	frontier orbital theory
E-Z 标记法	*E*,*Z* designation
冠醚	crown ether
诱导效应	inductive effect
费林试剂	Fehling's reagent
洪特规则	Hund rule
柯尔贝-施密特合成法	Kolbe-Schmitt synthesis
相转移催化作用	phase transfer catalysis
科普重排	Cope rearrangement

十 划

氧化反应	oxidation
氧化偶氮苯	azoxybenzene
氨氧化反应	ammoxidation
氨解	ammonolysis
氨基酸	amino acid
胺	amine
脂肪族化合物	aliphatic compound
脂肪酸	fatty acid
脂环化合物	alicyclic compound
胸腺嘧啶	thymine
胰岛素	insulin
能垒	energy barrier
酒石酸	tartaric acid
消除反应	elimination reaction
消旋作用	racemization
高分子化合物	high molecular compound (high polymer)
臭氧化反应	ozonization
格利雅试剂	Grignard reagent
核苷	nucleoside
核苷酸	nucleotide
核酸	nucleic acid
核磁共振(NMR)	nuclear magnetic resonance
桥环化合物	bridged ring compound

特氟隆	teflon
桑德迈尔反应	Sandmeyer reaction
差向异构体	epimer
透射率	transmittance
透视式	perspective formula
载体	carrier
烟酸	nicotinic acid
骨架异构体	skeletal isomers

十一划

羟基酸	hydroxy acid
羟醛缩合	aldol condensation
烷烃	alkane
烷氧基	alkoxy group
烷氧(基)断裂	alkyl-oxygen cleavage
烷基化剂	alkylating agent
烷基化反应	alkylation
烯烃	alkene
烯丙位重排	allyl rearrangement
烯丙基正离子	allyl cation
烯醇负离子	enolate ion
烯烃	alkene
烯醇式	enol form
偶合反应	coupling reaction
偶极矩	dipole moment
偶极离子	dipolar ion
偶氮二异丁腈	azo bis isobutylnitrile
偶氮化合物	azo compound
偶氮染料	azo dye
离子交换树脂	ion exchange resin
离去基团	leaving group
离域	delocalization
离域能(DE)	delocalization energy
脱氧核糖	deoxyribose
脱氨基反应	deamination
偏振光	polarized light
β-萘酚	β-naphthol
萜烯类	terpene
蛋白质	protein
旋光性	optical activity
淀粉	starch
辅基	prosthetic group
通式	general formula
船型构象	boat confomation
银镜反应	silver mirror reaction
维生素	vitamine
维尼纶	vinylon
菲舍尔投影式	Fischer projection
𨦡盐	oxonium salt
基础峰	base peak
弹性体	elastomer
盖布瑞尔合成法	Gabriel synthesis

十二划

硫脲	thiourea
硫酸二甲酯	dimethyl sulfate
硫醇	mercaptan
氮烯	nitrene
硝化反应	nitration
硝化甘油	glycerine nitrate
硝基化合物	nitro compound
腈	nitrile
腙	hydrazone
葡萄糖	glucose
联苯	biphenyl
联苯胺	benzidine
等电点	isoelectric point
硬脂酸	stearic acid
超共轭效应	hyperconjugation
斯克洛浦合成法	Skraup's synthesis
椅型构象	chair conformation
凯库勒结构式	Kekulé structure
链反应	chain reaction
链的引发	chain initiation
链的传递(增长)	chain propagation
链的终止	chain termination
裂化反应	cracking
插入反应	insertion reaction
傅列德尔-克拉夫茨反应	Friedel-Crafts reaction
氯化反应	chlorination
氯甲基化反应	chloromethylation

氯仿　chloroform
紫外光谱(UV)　ultraviolet spectrum
最高已占分子轨道(HOMO)　highest occupied molecular orbital
最低未占分子轨道(LUMO)　lowest unoccupied molecular orbital

十 三 划

碘仿　iodoform
碘值　iodine value
酯　ester
酯化反应　esterification
酯交换反应　transesterification
酰基化　acylation
酰卤　acyl halide
酰胺　amide
酰氧(基)断裂　acyl-oxygen cleavage
酮　ketone
酮式分解　ketonic cleavage
酮-烯醇互变异构　keto-enol tautomerism
酮酸　keto acid
羧甲基纤维素(CMC)　carboxy methyl cellulose
羧酸　carboxylic acid
羧酸衍生物　carboxylic acid derivative
煤焦油　coal tar
雷内镍　Raney nickel
雷福尔马茨基反应　Reformatsky reaction
催化氢化　catalytic hydrogenation
催化氧化　catalytic oxydation
硼氢化(反应)　hydroboration
路易斯酸　Lewis acid
路易斯碱　Lewis base
腺嘌呤　adenine
叠氮化合物　azide
σ 键　σ-bond
π 键　π-bond
键长　bond length
键能　bond energy
键角　bond angle
键的伸缩振动　stretching vibration of bond
键的弯曲振动　bending vibration of bond
键离解能　bond dissociation energy
σ 键迁移反应　sigmatropic rearrangement

十 四 划

碳水化合物　carbohydrate
碳正离子　carbocation
碳负离子　carbanion
碳烯　carbene
碳碳叁键　carbon-carbon triple bond
碳碳双键　carbon-carbon double bond
蔡塞尔法　Zeisel's method
聚乙烯　polyethylene
聚乙烯醇　polyvinylalcohol
聚合反应　polymerization
聚合物　polymer
聚苯乙烯　polystyrene
聚酯　polyester
聚氯乙烯　polyvinylchloride
酶　enzyme
蜡　wax
N 端　N-terminal
C 端　C-terminal
赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应　Hell-Volhard-Zelinsky reaction
缩氨脲　semicarbazone
缩醛　acetal
缩酮　ketal
缩聚反应　condensation polymerization

十 五 划

羰基合成　oxoprocess
醇　alcohol
醌　quinone
蔗糖　saccharose(sucrose)
摩尔吸光系数　molar absorptivity
摩尔消光系数　molar extinction coefficient

十 六 划

磺化　sulfonation
激素　hormone

靛蓝	indigo
霍夫曼规则	Hofmann rule
霍夫曼降级反应	Hofmann degradation reaction
燃烧热	heat of combustion
糖苷	glucoside
糖脎	osazone
醛	aldehyde
薁	azulene
醚	ether

十七划

糠醛	furfural
螺原子	spiro atom
螺环化合物	spiro compound
α-螺旋	α-helix

十八划

魏悌希反应	Wittig reaction

索　引

三 划

四 划

五 划

六　划

七　划

八 划

九 划

十 划

十 一 划

十　二　划

十　三　划

十　四　划

十 五 划

十 六 划

十 七 划

十 八 划

十 九 划